

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 30 MARS 1936.

PRÉSIDENTE DE M. JEAN PERRIN.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **MINISTRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE** adresse ampliation du décret qui porte approbation de l'élection que l'Académie a faite de M. **LUC PICART** pour occuper, dans la Division des Membres non résidants, la place vacante par le décès de M. *Victor Grignard*.

Il est donné lecture de ce décret.

THÉORIE DE LA RELATIVITÉ. — *Sur les champs d'accélération uniforme en Relativité restreinte*. Note de M. **ÉLIE CARTAN**.

M. Esclangon ⁽¹⁾ a posé quelques problèmes se rapportant aux principes de la Relativité restreinte. J'ai pensé à ce propos qu'il y aurait intérêt à élucider dans cette théorie la notion de champ d'accélération uniforme.

1. En Mécanique classique le mouvement d'un point placé dans un champ d'accélération uniforme d'intensité g est, par un choix convenable du système de référence galiléen, réductible à la forme

$$(1) \quad x=0, \quad y=0, \quad z=\frac{1}{2}gt^2.$$

Tous ces mouvements peuvent être caractérisés par la propriété d'admettre un sous-groupe à deux paramètres du groupe de la Relativité

(¹) *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 885-889, 993-995.

newtonienne, à savoir, dans le cas des équations (1),

$$(2) \quad \begin{cases} x' = x \cos \alpha - y' \sin \alpha, & y' = x \sin \alpha + y \cos \alpha, \\ z' = z + \beta t + \frac{\beta^2}{2g}, & t' = t + \frac{\beta}{g}, \end{cases}$$

α et β étant des constantes arbitraires. Les mouvements d'accélération constante donnée g se partagent d'autre part en ∞^2 classes correspondant aux différents champs d'accélération uniforme, chacun de ces champs étant caractérisé par la direction et le sens de l'accélération, c'est-à-dire par un vecteur libre de longueur g .

2. Si l'on cherche à généraliser ces notions et ces résultats en Relativité restreinte, on est conduit à une famille de mouvements bien connus, dont chacun est réductible, par un choix convenable du système de référence galiléen, à la forme

$$(1') \quad x = 0, \quad y = 0, \quad z = -\frac{c^2}{g} + \sqrt{\frac{c^4}{g^2} + c^2 t^2} = \frac{1}{2} g t^2 + \frac{1}{8} \frac{g^3}{c^3} t^4 + \dots$$

Ces mouvements sont également caractérisés par la propriété d'admettre un sous-groupe à deux paramètres du groupe de la Relativité restreinte, à savoir

$$(2') \quad \begin{cases} x' = x \cos \alpha - y \sin \alpha, & y' = x \sin \alpha + y \cos \alpha, \\ z' = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{\beta^2}{c^2}}} (z + \beta t) + \frac{c^2}{g} \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{\beta^2}{c^2}}} - 1 \right), & t' = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{\beta^2}{c^2}}} \left(t + \frac{\beta}{g} + \frac{\beta}{c^2} z \right). \end{cases}$$

On passe manifestement des équations (1') et (2') aux équations (1) et (2) en faisant tendre $1/c^2$ vers zéro.

Il est naturel de se poser la question suivante : est-il possible de partager en ∞^2 classes tous les mouvements précédents, de telle sorte que le principe de relativité soit respecté, c'est-à-dire que deux mouvements appartenant à la même classe appartiennent encore à la même classe quand on effectue sur eux une même transformation du groupe de la Relativité restreinte ? Chaque classe ainsi obtenue sera regardée comme constituant l'ensemble des mouvements qu'un point matériel est susceptible de prendre dans un même champ d'accélération uniforme d'intensité donnée g . *A priori* il n'est pas sûr qu'une telle classification soit possible. Nous allons voir que le problème comporte deux solutions, dont une est physiquement à préférer à l'autre.

3. Le groupe de Lorentz G dépendant de 10 paramètres et transformant

entre elles les ∞^2 classes cherchées, chacune d'elles est invariante par un sous-groupe g à $10 - 2 = 8$ paramètres. Or, il n'existe dans G qu'une seule famille de sous-groupes à 8 paramètres, dont chacun est constitué par l'ensemble des transformations de G qui laissent invariante une direction d'univers fixe (X, Y, Z, T) , cette direction étant isotrope (direction de lumière) ⁽¹⁾. Celle qui correspond à la classe dont fait partie le mouvement $(1')$ se trouve immédiatement, car elle doit être invariante par les transformations $(2')$, qui appartiennent au sous-groupe g correspondant; deux directions et deux seulement jouissent de cette propriété; elles sont définies par

$$\frac{X}{0} = \frac{Y}{0} = \frac{Z}{c} = \frac{T}{\pm 1};$$

celle qui correspond au signe $+$ est la direction limite de la vitesse du mobile pour $t = +\infty$, celle qui correspond au signe $-$ est la direction limite pour $t = -\infty$. Il est naturel de choisir la première direction. On arrive ainsi à l'énoncé physiquement très simple, le même qu'en Mécanique classique :

Un champ d'accélération uniforme est caractérisé par son intensité g et la direction (et le sens) de la vitesse limite que tend à prendre tout mobile plongé dans ce champ.

Nous remarquerons que dans un tel champ il existe un mouvement et un seul correspondant à un état initial donné (position dans l'espace-temps et vitesse).

4. On peut trouver les équations différentielles du mouvement dans un champ d'accélération uniforme donné en partant de la remarque que le vecteur d'Univers $\vec{dM}/d\tau$, où M désigne le point mobile et τ son temps

⁽¹⁾ Dans l'espace euclidien proprement dit à quatre dimensions, il existe au contraire deux familles de groupes de déplacements à huit paramètres : ce sont ceux qui se traduisent, dans l'hyperplan de l'infini considéré comme un espace elliptique dont l'absolu serait la quadrique ombilicale, par les déplacements elliptiques laissant fixe une congruence paratactique de droites (il y en a de deux espèces correspondant aux deux parallélismes de Clifford, droit ou gauche). Les lignes qui jouent le rôle des mouvements $(1')$ sont les circonférences de rayon donné a . Il existe donc, dans l'espace euclidien à quatre dimensions, deux classifications intrinsèques en ∞^2 classes des circonférences de rayon donné; dans chaque classe il existe deux circonférences et deux seulement passant par un point donné et y admettant une tangente donnée; elles sont symétriques l'une de l'autre par rapport à cette tangente.

propre, est de la forme

$$(3) \quad \frac{dM}{d\tau} = \vec{A} e^{\frac{g}{c}\tau} + \vec{B} e^{-\frac{g}{c}\tau};$$

le vecteur d'Univers isotrope \vec{A} , défini à un facteur positif près dû à l'indétermination de l'origine du temps propre, caractérise le champ. Faisons choix d'un système de référence galiléen; on peut supposer que \vec{A} a 1 pour composante de temps; sa composante d'espace est de la forme $c\vec{I}$, où \vec{I} est un vecteur d'espace unitaire. Les équations (3) permettent alors facilement, par élimination de τ et de \vec{B} , d'obtenir les équations cherchées. On trouve

$$(4) \quad \frac{d\vec{V}}{dt} = g \frac{\vec{I} - \frac{1}{c}\vec{V}}{1 - \frac{1}{c}\vec{I} \cdot \vec{V}} \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{\frac{3}{2}},$$

où \vec{V} désigne le vecteur vitesse, v la grandeur de cette vitesse. On peut encore introduire la quantité de mouvement $V/(\sqrt{1 - v^2/c^2})$, ce qui donne

$$(5) \quad \frac{d}{dt} \left(\frac{\vec{V}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \right) = g \frac{\vec{I} - \frac{1}{c}\vec{V}}{1 - \frac{1}{c}\vec{I} \cdot \vec{V}} \vec{I} - \frac{g}{c} \vec{V}.$$

Si, comme cela est toujours possible, on choisit le système de référence de manière que le mouvement devienne rectiligne, le second membre de (5), qui représente le quotient de la force par la masse au repos, se réduit à $g\vec{I}$.

Les équations (4) et (5) sont naturellement invariantes par le groupe de Lorentz : on aura simplement à remplacer \vec{I} par \vec{I}' , en supposant que le vecteur d'Univers $(\vec{I}, 1/c)$ soit transformé à un facteur positif près en $(\vec{I}', 1/c)$. On remarquera qu'il est impossible de caractériser le champ par un vecteur d'Univers déterminé; ce n'est qu'une fois la séparation entre l'espace et le temps effectuée par un choix du système de référence que le champ peut se caractériser complètement par un vecteur d'espace déterminé, par exemple le vecteur $g\vec{I}$.

EFFET RAMAN ET CHIMIE ORGANIQUE. — *Application de l'effet Raman à l'étude de quelques dérivés méthylcyclopentaniques.* Note ⁽¹⁾ de M. MARCEL GODCHOT, M^{lle} GERMAINE CAUQUIL et M. RAYMOND CALAS.

Nous avons comparé les spectres Raman de quelques dérivés du méthylcyclopentane : la 1-méthylcyclopentanone-3-*d* et les deux alcools *cis* et *trans* qui en dérivent, la 1-méthylcyclopentanone-3-(*d* + *l*) et les alcools secondaires *cis* et *trans* qui s'y rattachent.

La 1-méthylcyclopentanone-3-*d*, préparée en partant de la pulégone et hydrogénée par le sodium en milieu éthéro-aqueux, produit principalement le 1-méthylcyclopentanol-3-*d-trans*, tandis que, soumise à l'action de l'hydrogène en présence de noir de platine, elle donne uniquement l'isomère *cis*.

La 1-méthylcyclopentanone-3-(*d* + *l*), issue de la cyclisation de l'acide β -méthyladipique-(*d* + *l*), fournit successivement par les deux procédés d'hydrogénation indiqués plus haut le 1-méthylcyclopentanol-3-(*d* + *l*)-*trans* et le 1-méthylcyclopentanol-3-(*d* + *l*)-*cis*.

Ces quatre alcools *cis* et *trans* ont été purifiés respectivement par passage par leur paranitrobenzoate; leurs propriétés et différentes constantes seront indiquées dans un autre Recueil.

Raies Raman (en cm^{-1}).

1-Méthylcyclopentanone-3-*d*. — 294 (f), 361 (f), 407 (f), 488 (aF), 543 (aF), 588 (aF), 673 (f), 733 (aF), 791 (af), 811 (F), 840 (f), 875 (tf), 929 (f), 990 (TF), 1077 (f), 1155 (af), 1221 (f), 1276 (f), 1314 (f), 1351 (f), 1413 (F), 1460 (TF, large), 1744 (TF), 2876 (F), 2934 (F), 2968 (F).

1-Méthylcyclopentanone-3-(*d* + *l*). — 294 (f), 361 (f), 407 (f), 488 (aF), 588 (aF), 672 (af), 733 (aF), 789 (f), 812 (aF), 840 (f), 930 (f), 990 (F), 1075 (tf), 1130 (tf), 1156 (f), 1198 (f), 1229 (af), 1271 (af), 1313 (af), 1353 (af), 1408 (aF), 1460 (F, large), 1744 (F), 2876 (TF), 2906 (F), 2930 (aF), 2966 (TF). M. L. Piaux ⁽²⁾ avait déjà étudié le spectre Raman de cette cétone et nos mesures sont en plein accord avec celles de cet auteur.

1-Méthylcyclopentanol-3-*trans-l*. — 294 (f), 424 (f, large), 548 (f), 794 (F, large), 831 (F, large), 893 (f), 957 (f); 1007 (aF), 1107 (f), 1138 (f, large), 1208 (f, large),

⁽¹⁾ Séance du 16 mars 1936.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 1647.

1316 (f, large), 1363 (f), 1460 (TF), 2873 (F), 2906 (aF), 2948 (aF), 3035 (aF), 3224 (aF).

1-Méthylcyclopentanol-3-trans-(d + l). — 294 (f), 424 (f, large), 548 (f, large), 795 (f), 831 (F, large), 897 (f), 957 (f), 1007 (aF), 1106 (f, large), 1138 (f, large), 1208 (f, large), 1316 (f), 1363 (f), 1460 (F, large), 2873 (F), 2906 (aF), 2948 (aF), 3035 (aF), 3244 (aF).

1-Méthylcyclopentanol-3-cis-l. — 294 (f), 413 (f), 521 (aF), 583 (f), 795 (f, large), 831 (F, large), 893 (f), 957 (f), 1007 (aF), 1107 (f, large), 1138 (f, large), 1208 (f, large), 1316 (f, large), 1363 (f, large), 1460 (F, large), 2873 (F), 2906 (aF), 2948 (aF), 3035 (aF), 3244 (aF).

1-Méthylcyclopentanol-3-cis-(d + l). — 294 (f), 413 (f, large), 521 (aF), 583 (aF), 794 (f, large), 831 (F, large), 893 (f), 957 (f), 1005 (aF), 1108 (f, large), 1138 (f, large), 1208 (f, large), 1316 (f, large), 1363 (f, large), 1460 (F, large) (raies de l'hydrogène, idem avec celles des alcools *trans*).

Acétate du 1-méthylcyclopentanol-3-trans-l. — 243 (f), 289 (f), 330 (f), 412 (f, large), 457 (f), 630 (f), 634 (f), 795 (f), 831 (F, large), 893 (f), 957 (f), 1007 (f), 1108 (f), 1138 (f, large), 1208 (f, large), 1316 (f), 1363 (f), 1460 (F, large), 1744 (TF) (raies de l'hydrogène, idem avec celles des alcools).

Acétate du 1-méthylcyclopentanol-3-cis-l. — 294 (f), 330 (f), 558 (f), 643 (f), 795 (f, large), 832 (F, large), 893 (f), 957 (f), 1007 (F, large), 1106 (f), 1138 (f), 1208 (f), 1316 (f), 1363 (f), 1460 (F, large), 1744 (TF) (raies de l'hydrogène, idem avec celles des alcools).

Conclusions. — 1° Les raies principales du noyau méthylcyclopentanique déjà indiquées par nous ⁽¹⁾ se conservent dans tous les dérivés étudiés. Nous retrouvons dans les cétones et les esters acétiques la raie caractéristique du groupement (C=O) à 1744 cm⁻¹;

2° Les spectres du composé actif et de son racémique peuvent être considérés comme identiques;

3° Les alcools *cis* dans la région comprise entre 200 et 800 cm⁻¹ ont un spectre assez peu différent des alcools *trans* correspondants. Cependant les esters acétiques des alcools *cis* et *trans* présentent des différences assez marquées dans la même région, ce qui est en accord avec les observations faites récemment par Tabuteau ⁽²⁾ dans le cas des alcools méthylcyclohexaniques.

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 1574.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 897.

M. MAURICE D'OCAGNE fait hommage à l'Académie des deux Ouvrages suivants :

1° *Ampère*, dont il est lui-même l'auteur, courte biographie illustrée du grand physicien, parue, à l'occasion du centenaire de sa mort, dans la collection *Anniversaires*.

2° *Le général Poncelet*, par HENRI TRIBOUT, dont il a écrit la *Préface*. Cette biographie de l'illustre fondateur de la géométrie projective et de la mécanique industrielle est, et de beaucoup, la plus complète et la plus développée qui ait été publiée jusqu'ici. Grâce à ses relations personnelles avec la famille du savant général, l'auteur a pu faire usage d'importants documents non encore utilisés, ce qui lui a permis de rendre son livre singulièrement vivant. Il a, en outre, joint à son volume une liste complète, établie avec le plus grand soin, de toutes les publications, courtes notes aussi bien que gros ouvrages, de Poncelet.

ÉLECTIONS.

M. JEAN BOSLER est élu Correspondant pour la Section d'Astronomie en remplacement de M. Willem de Sitter décédé, par 33 suffrages contre 5 à M. Edmond Rothé, 1 à M. Jean Dufay, 1 à M. André Danjon.

Il y a 1 bulletin blanc.

CORRESPONDANCE.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

The explosive Theory of the Universe, by WILLIAM HENRY CHAMBERS.

M^{me} LOUISE NOUVEL adresse un Rapport relatif à l'emploi d'une subvention accordée sur le *Fonds Loutreuil* en 1934.

STATISTIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur les surfaces de mortalité.*Note ⁽¹⁾ de M. HERMAN WOLD, présentée par M. Emile Borel.

Dans cette Note nous développons quelques points théoriques qui se sont présentés dans le cours d'une recherche rigoureuse du mouvement séculaire de la mortalité, que nous avons eu l'occasion de faire en collaboration avec M. H. Cramér ⁽²⁾.

Prenons par exemple l'intensité $\mu(x)$ comme mesure de la mortalité à l'âge x et rapprochons $\mu(x)$ par une courbe $\mu = f(x, a_1, a_2, \dots, a_n)$ à n paramètres arbitraires convenablement choisis. Alors on a, pour la surface de mortalité $\mu = \lambda(x, t)$ la représentation approximative

$$(1) \quad \mu(x, t) = f(x, a_1, a_2, \dots, a_n),$$

où les a_k sont des fonctions empiriques du temps t .

En considérant dans (1) les a_k comme des fonctions arbitraires, on obtient ce que nous appelons la classe des surfaces $\mu(x, t)$ générées en périodes par des courbes f . Une classe analogue se définit en partant de l'intensité de mortalité $\eta(x, \tau)$ d'une personne à l'âge x appartenant à la génération née à l'instant τ . Posons comme représentation approximative

$$(2) \quad \eta(x, \tau) = \varphi(x, \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n), \quad \alpha_k = \alpha_k(\tau).$$

En considérant ici les α_k comme des fonctions arbitraires, on obtient au moyen de l'identité $\mu(x, t) = \eta(x, t - x)$ la classe des surfaces $\mu(x, t)$ générées en génération par des courbes φ .

Soient maintenant f et φ deux courbes de mortalité données. Nous nous proposons de déterminer la classe (f, φ) des surfaces de mortalité générées en périodes par des courbes f et en générations par des courbes φ . Une surface (f, φ) sera dite *monotypique* si $f \equiv \varphi$, *bitypique* si $f \not\equiv \varphi$.

L'identité $x = t - \tau$ étant évidente, il s'agit du problème purement mathématique suivant : Déterminer les fonctions paramétriques $a_k(t)$ et $\alpha_k(\tau)$ telles que $f(t - \tau, a_k) = \varphi(t - \tau, \alpha_k)$. Ce problème n'est qu'une extension de la question suivante, posée par M. H. Cramér dans son Cours en 1931 et complètement résolue par G. Arfwedson : *Quelle est la forme générale de la surface de mortalité qui tant pour des périodes fixes que pour des générations donne des courbes de mortalité de Makeham* (pour la solution, d'ailleurs obtenue par une méthode différente, voir le Mémoire cité).

⁽¹⁾ Séance du 17 février 1936.

⁽²⁾ *Skandinavisk Aktuarietidskrift*, 18, 1935, p. 161-241.

Supposons que les équations différentielles auxquelles satisfont les courbes f et φ soient de la forme

$$(3) \quad f^{(n)} = F[x, f, f', f'', \dots, f^{(n-1)}]; \quad \varphi^{(v)} = \Phi[x, \varphi, \varphi', \varphi'', \dots, \varphi^{(v-1)}].$$

Cela posé, on obtient pour la fonction $z(t, \tau) = \mu(t - \tau, t)$ le système d'équations aux dérivées partielles

$$(4) \quad \frac{\partial^n z}{\partial \tau^n} = F\left[t - \tau, z, \frac{\partial z}{\partial \tau}, \dots, \frac{\partial^{n-1} z}{\partial \tau^{n-1}}\right]; \quad \frac{\partial^v z}{\partial t^v} = \Phi\left[t - \tau, z, \frac{\partial z}{\partial t}, \dots, \frac{\partial^{v-1} z}{\partial t^{v-1}}\right].$$

Les solutions de ce système donnent des fonctions μ , parmi lesquelles on trouve facilement, s'il y en existe, les fonctions μ satisfaisant à notre problème (d'où résultent enfin les a_k et les a_k).

Dans ce qui suit nous supposons que les dérivées $a_k^{(v)}$ existent pour tout k . Il s'ensuit qu'en général la surface de mortalité (f, φ) dépend des constantes arbitraires, celles-ci étant en nombre au plus égal à nv . En effet, les a_k et leurs dérivées jusqu'à l'ordre $v - 1$ étant données arbitrairement pour $t = t_0$, les relations $\mu(x, t) = z(t, t - x) = \eta(x, t - x)$, (1), (2) et (3) nous permettent d'exprimer successivement μ et toutes ses dérivées partielles au point (x_0, t_0) au moyen des nv constantes données.

Une méthode qui peut souvent être utilisée pour déterminer la surface (f, φ) est la suivante. Au moyen de (1) on exprime $z(t, \tau) = f(t - \tau, a_1, \dots, a_n)$ et ses dérivées par rapport à t jusqu'à l'ordre v en termes des fonctions inconnues $a_k(t)$ et leurs dérivées jusqu'à l'ordre v . Introduites dans la seconde équation (4), ces expressions donnent une identité en t et τ . Dans les cas d'importance, cette identité donne un système d'équations différentielles ordinaires, qui suffit pour déterminer les a_k , d'où μ et les a_k . Ainsi il vient les quatre formules alternatives suivantes pour les fonctions paramétriques a_k de la surface monotypique assez générale définie par $f = a_1 + a_2 x + a_3 e^{a_4 x} + a_5 e^{a_5 x}$:

$$(1) \quad \begin{cases} a_1 = a_1 + (a_2 - b_1)t - b_2 t^2, & a_2 = b_1 + b_2 t, & a_3 = c_1 e^{(a_3 - c_3)t - c_2 t^2}, \\ a_4 = c_2 + c_3 t, & a_5 = d_1 e^{(a_5 - d_5)t - d_4 t^2}, & a_6 = d_2 + d_3 t; \end{cases}$$

$$(2) \quad \begin{cases} a_1 = a_1 + (a_2 - b_1)t - b_2 t^2, & a_2 = b_1 + b_2 t, & a_3 = (c_1 e^{a_3 t} + c_2 e^{a_2 t}) e^{-(c_3 + c_4)t}, \\ a_4 = c_3 + c_4 t, & a_5 = (d_1 e^{a_5 t} + d_2 e^{a_2 t}) e^{-(d_5 + d_4)t}, & a_6 = d_3 + c_4 t; \end{cases}$$

$$(3) \quad \begin{cases} a_1 = a_1 + (a_2 - b_1)t - b_2 t^2 + a_3 e^{a_3 t} - b_3 t e^{a_3 t}, & a_2 = b_1 + b_2 t + b_3 e^{a_3 t}, \\ a_3 = (c_1 + c_2 t + c_3 e^{a_3 t}) e^{-c_4 t}, & a_4 = c_4, & a_5 = d_1 e^{(a_5 - d_5)t - d_4 t^2}, & a_6 = d_2 + d_3 t; \end{cases}$$

$$(4) \quad \begin{cases} a_1 = a_1 + (a_2 - b_1)t - b_2 t^2 + (a_3 - b_3 t) e^{a_3 t} + (a_4 - b_4 t) e^{a_2 t}, \\ a_2 = b_1 + b_2 t + b_3 e^{a_3 t} + b_4 e^{a_2 t}, & a_3 = (c_1 + c_2 t + c_3 e^{a_3 t} + c_4 e^{a_2 t}) e^{-c_4 t}, \\ a_4 = c_4, & a_5 = (d_1 + d_2 t + d_3 e^{a_3 t} + d_4 e^{a_2 t}) e^{-d_4 t}, & a_6 = d_5. \end{cases}$$

GÉOMÉTRIE. — *Sur certaines variétés orthogonales dans R_n .*

Note de M. **DIMITRI PEREPELKINE**, présentée par M. Élie Cartan.

Soit V une variété à m dimensions dans l'espace euclidien R_n . Il s'agit de trouver une variété V^* à m^* dimensions jouissant de la propriété suivante : à chaque point M de V il correspond un point ou des points de V^* tels que :

1° la droite MM^* est une normale commune aux deux variétés ;

2° l'espace tangent à V^* en M^* est complètement orthogonal à l'espace tangent à V en M , c'est-à-dire qu'une direction quelconque du premier espace tangent est orthogonale à toutes les directions du second espace tangent.

Appelons pour abréger une telle variété V^* une *variété orthogonale* à V .

Attachons à chaque point M de V un repère orthogonal formé par des vecteurs $I_i (i = 1, \dots, m)$ tangents à V , des vecteurs $I_\alpha (\alpha = m+1, \dots, m_2)$ orthogonaux à V et situés dans le second espace osculateur σ_2 de la variété V en M , et des vecteurs $I_\lambda (\lambda = m_2+1, \dots, n)$ orthogonaux à σ_2 s'il en existe (la longueur de tous les vecteurs étant égale à un) ⁽¹⁾. On obtient les équations suivantes pour les coordonnées $(\chi_\alpha, \chi_\lambda)$ par rapport à ce repère d'un point M^* de V^*

$$(1) \quad \sum_{\alpha} \gamma_{i\alpha j} \chi_{\alpha} = \delta_{ij} \quad (\delta_{ii} = 1; \delta_{ij} = 0, i \neq j),$$

$$(2) \quad \sum_{\alpha} \chi_{\alpha}^2 + \sum_{\lambda} \chi_{\lambda}^2 = \text{const.},$$

les $\gamma_{i\alpha j}$ étant les coefficients des $m_2 - m$ secondes formes quadratiques linéairement indépendantes de la variété V ⁽²⁾.

Les équations (1) et (2) donnent le théorème suivant :

Si l'espace σ_2 est un espace à $1/2 m(m+3)$ dimensions et ne coïncide pas avec l'espace ambiant R_n , il existe une simple infinité de variétés orthogonales V^ à $m^* = m + n - m_2 - 1$ dimensions (il pourrait y avoir une réduction de ce nombre dans des cas particuliers); on obtient ces variétés*

⁽¹⁾ Voir pour ce repère le Mémoire de l'auteur *Sur la courbure et les espaces normaux d'une V_m dans R_n* (Recueil math. de Moscou, 42, 1935, p. 81-100).

⁽²⁾ Pour les secondes formes quadratiques linéairement indépendantes voir le Mémoire cité, p. 85.

par des différentiations et des calculs algébriques quand on se donne les équations de V .

Les coordonnées χ_α étant définies par les équations (1), le point

$$(3) \quad P = M + \sum_{\alpha} \chi_{\alpha} I_{\alpha}$$

est le sommet de la *Krümmungsspur* de Kühne correspondant au point M de V (*loc. cit.*, p. 98). On a ainsi une construction géométrique simple des variétés V^* : les ∞^{n-m_2-1} points M^* d'une variété V^* qui correspondent à un point M de V sont les points d'intersection d'une R_{n-m_2} orthogonale à σ_2 passant par le point P et d'une hypersphère de l'espace R_n ayant son centre en M et un rayon constant en tous les points de V (on obtient les différentes variétés V^* en faisant varier le rayon de cette hypersphère).

L'exemple le plus simple est fourni par deux V_1 dans R_3 dont les points correspondants M et M^* sont situés respectivement sur les axes de courbure en M^* et M , la distance MM^* étant constante.

Considérons maintenant le cas où l'espace σ_2 est encore un espace à $1/2 m(m+3)$ dimensions et coïncide avec l'espace ambiant ($n = m_2$). Alors il n'existe pas en général de variétés orthogonales à V . Il en existe une seule, à savoir le lieu du point P considéré ci-dessus, si la distance MP est constante en tous les points de V .

Si le nombre de dimensions de l'espace σ_2 est moindre que $1/2 m(m+3)$, il n'existe pas également en général de variétés orthogonales à V , le nombre des équations du système (1) étant plus grand que le nombre des inconnues. Il peut y avoir exception si les $\gamma_{\alpha j}$ sont liées par des relations particulières.

GÉOMÉTRIE. — *Sur la transformation des plis dans la transformation conforme au voisinage d'un point frontière.* Note (1) de M. **ALEXANDRE OSTROWSKI**, présentée par M. Gaston Julia.

Soit Γ un domaine simplement connexe du plan de ζ avec un point frontière accessible π_0 à l'infini. Dans une représentation conforme

$$(T) \quad z = \varphi(\zeta), \quad \zeta = f(z),$$

(1) Séance du 23 mars 1936.

de Γ sur le demi-plan $H: \operatorname{Re} z > 0$ soit $z = \infty$ l'image de π_0 . Supposons que T conserve les angles en π_0 et Γ soit tourné de manière qu'à la direction de l'axe positif de z à l'infini corresponde la direction de l'axe positif de ζ en π_0 .

Soit $D: \zeta > a_0$ une partie de l'axe positif de ζ , située à l'intérieur de Γ et telle que, pour $a_0 \neq 0$, a_0 est un point frontière de Γ . Pour tout $\rho > a_0$ désignons par β_ρ le plus grand arc de la circonférence $|\zeta| = \rho$ contenu à Γ et contenant $\zeta = \rho$.

Nous formons le noyau Γ^* de Γ de la manière suivante : Γ^* est en général l'ensemble de tous les points de tous les arcs β_ρ . Si cependant cet ensemble possède l'origine comme un point frontière isolé, on y ajoute l'origine.

Le noyau Γ^* de Γ ainsi formé est un domaine simplement connexe dont la frontière consiste en partie des points frontière de Γ , et en partie d'un ensemble fini ou dénombrable des arcs (ouverts) de cercle $\gamma_1, \gamma_2, \dots$, avec l'origine comme centre. Chacun de ces arcs γ_ν est une coupure de Γ , le long de laquelle Γ^* est limitrophe d'une partie F_ν de Γ . F_ν est naturellement un domaine simplement connexe. Nous appelons ces domaines F_ν les *plis du domaine* Γ .

Si ζ est un point frontière ou intérieur d'un des plis F_ν de Γ , nous désignons par ρ_ζ le rayon de l'arc-coupure correspondant γ_ν . Si ζ est un point frontière ou intérieur de Γ^* , nous posons $\rho_\zeta = |\zeta|$. Alors :

I. Si ρ_ζ tend vers l'infini on a

$$(1) \quad |\varphi(\zeta)| \sim |\varphi(\rho_\zeta)|;$$

Ce théorème, d'une précision bien inattendue, permet de ramener l'étude du comportement de T pour ζ tendant vers π_0 par le domaine Γ tout entier, à l'étude du cas où ζ tend vers π_0 sur l'axe positif de ζ .

Considérons maintenant l'arc de cercle $L_r^+ : |z| = r, 0 \leq \arg z < \pi/2$ et son image Λ_r^+ dans le plan de ζ . Quant aux points de Λ_r^+ situés dans le noyau Γ^* de Γ , on voit immédiatement par I, que leurs distances de l'origine pour $r \rightarrow \infty$ sont équivalentes entre elles et donc avec $|f(r)|$. Mais pour étudier l'allure de la ligne Λ_r^+ dans toute son étendue, il faut introduire l'image ζ_0 de $z = ir$. (ζ_0 est ou bien un point ou bien un ensemble de points.)

Soit C_r le chemin le plus court du point $f(r)$ à ζ_0 , situé à l'intérieur et sur la frontière de Γ et dont l'image dans le plan de z est une ligne continue.

Alors les points de Λ_r^+ diffèrent des points correspondants de C_r par des multiplicateurs, dont les modules sont contenus entre limites positives

convergentes pour $r \rightarrow \infty$ vers

$$e^{-\left(\frac{3}{2}+\sqrt{2}\right)\pi} \quad \text{et} \quad e^{\left(\frac{3}{2}+\sqrt{2}\right)\pi}.$$

Si la partie considérée de la frontière de Γ possède en π_0 une tangente au sens usuel, les modules des multiplicateurs en question convergent vers un.

Ces résultats découlent immédiatement du théorème suivant, dont l'énoncé utilise la notion d'un *pli secondaire* de Γ . Nous appelons pli secondaire de Γ une partie d'un pli F_v , détachée de F_v par une coupure K qui est un arc de cercle avec l'origine comme centre. Alors, on a :

II. Soient f un pli secondaire de Γ et θ la mesure angulaire de l'arc-coupure K correspondant. Soit λ un arc de Jordan faisant une partie de Λ_v^- et contenu en f , sauf ses deux bouts ζ_1, ζ_2 situés sur K . Alors, pour $r > r_0$, λ est contenu dans l'anneau circulaire

$$(2) \quad |\zeta_1| e^{-\left(\frac{3}{2}+\sqrt{2}\right)\theta} < |\zeta| < |\zeta_1| e^{\left(\frac{3}{2}+\sqrt{2}\right)\theta}.$$

Notre première démonstration du théorème I se servait d'une inégalité connue de M. Ahlfors qui conduit, en particulier, très aisément au but, si la frontière de Γ possède une tangente en π_0 . Depuis, nous avons trouvé deux autres démonstrations de ce théorème, dont l'une emploie le théorème IV de notre Note précédente ⁽¹⁾, tandis que l'autre, particulièrement simple, fait usage d'un résultat contenu dans un Mémoire connu de M. E. Lindelöf ⁽²⁾.

Notre démonstration du théorème II utilise aussi le théorème IV de la Note citée plus haut. Cependant on obtient un résultat analogue, bien qu'avec des constantes plus faibles, en modifiant et approfondissant la méthode de l'intégrale de Dirichlet, utilisée dans un Mémoire de M. J. Wolff ⁽³⁾.

Pour la classe des domaines à frontière d'un caractère spécial (linear-unbewallt) considérée par M. Warschawski ⁽⁴⁾, nos théorèmes fournissent les théorèmes de MM. Warschawski ⁽⁴⁾ et J. Wolff ⁽³⁾, en les précisant considérablement.

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 726.

⁽²⁾ *Acta Soc. Scient. Fennicae*, 46, n° 4, 1915, p. 1-35.

⁽³⁾ *Compositio Math.*, 1, 1935, p. 217-222.

⁽⁴⁾ *Math. Zeitschr.*, 35, 1932, p. 361-376; *Compositio Math.*, 1, 1935, p. 320-325.

GÉOMÉTRIE. — *Sur l'aire de la surface $z = f(x, y)$.*

Note (1) de M. STEFAN REMPISTY, présentée par M. Élie Cartan.

1. Considérons une surface continue $z = f(x, y)$, définie dans un rectangle R_0 . Soient R un rectangle $(a, b; a + h, b + h)$ et $|R|$ son aire hk . Nous dirons que R est régulier, lorsque $1/2 \leq h/k \leq 2$. Posons

$$\begin{aligned} F_1(R) &= [f(a + h, b) - f(a, b)]k, & F_3(R) &= [f(a + h, b + k) - f(a, b + k)]k, \\ F_2(R) &= [f(a, b + k) - f(a, b)]h, & F_4(R) &= [f(a + h, b + k) - f(a + h, b)]h, \end{aligned}$$

$$F(R) = \frac{1}{2} \{ \sqrt{|R|^2 + [F_1(R)]^2 + [F_2(R)]^2} + \sqrt{|R|^2 + [F_3(R)]^2 + [F_4(R)]^2} \}.$$

On voit bien que les nombres $|F_i(R)|$ sont les doubles des aires des projections de deux triangles inscrits dans la surface et $F(R)$ est la somme des aires de ces deux triangles.

Soit S un système fini des rectangles R_1, R_2, \dots, R_n , sans points intérieurs communs. Posons

$$F(S) = F(R_1) + F(R_2) + \dots + F(R_n).$$

Lorsque les rectangles R_i remplissent R_0 , S est une subdivision de R_0 et $F(S)$ est l'aire d'un polyèdre triangulaire inscrit dans la surface.

Désignons respectivement par

$$\overline{\int_{R_0}} F(R) \quad \text{et} \quad \int_{R_0} F(R)$$

l'intégrale supérieure régulière et l'intégrale régulière de F dans R_0 , c'est-à-dire la limite supérieure et la limite unique de $F(S)$, quand les dimensions des rectangles de la subdivision S tendent uniformément vers zéro.

2. Nous dirons que la surface $z = f(x, y)$ est *régulièrement quarrable* lorsque

$$\overline{\int_{R_0}} F < \infty$$

ou, ce qui revient au même, lorsque

$$\overline{\int_{R_0}} |F_i| < \infty \quad (i = 1, 2, 3, 4),$$

c'est-à-dire quand les F_i sont à variation régulière bornée.

(1) Séance du 23 mars 1936.

Il résulte d'un théorème de M^{lle} Young ⁽¹⁾ que, dans ce cas, les dérivées régulières extrêmes [limites extrêmes de $F(R)/|R|$ pour R régulier tendant vers son point (x, y)] sont sommables donc presque partout finies.

Mais en un point (a, b) , où ces dérivées sont finies, nous avons

$$\limsup_{h, k \rightarrow 0} \frac{|f(a+h, b+k) - f(a, b)|}{\sqrt{h^2 + k^2}} < \infty,$$

h et k étant les nombres positifs dont le rapport est borné par $1/2$ et 2 .

Donc, d'après un théorème de M. Haslam-Jones ⁽²⁾, $f(x, y)$ est presque partout totalement différentiable. Il s'ensuit que les F_i sont presque partout régulièrement dérivables et il en est de même de F . De plus on a presque partout

$$D_{xy}F = \sqrt{1 + \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2}.$$

En vertu du théorème cité de M^{lle} Young, nous avons enfin

$$\int_{R_0} F \geq \iint_{R_0} D_{xy}F \, dx \, dy = \iint_{R_0} \sqrt{1 + \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2} \, dx \, dy.$$

3. Supposons que $F(R)$ est absolument et régulièrement continue dans R_0 , c'est-à-dire que $F(S)$, ou bien les quatre sommes $F_i(S)$, tendent vers zéro en même temps que la somme des aires du système S . Dans ce cas la surface est régulièrement quarrable et nous avons, en étendant un théorème de M. Burckill aux fonctions de rectangles réguliers ⁽³⁾, l'égalité

$$\lim F(S_{n_0}) = \int_{R_0} F = \iint_{R_0} D_{xy}F \, dx \, dy = \iint_{R_0} \sqrt{1 + \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2} \, dx \, dy,$$

S_{n_0} étant une division régulière de R_0 .

Comme f est, dans le cas considéré, absolument continue au sens de Tonelli, cette intégrale est aussi égale à l'aire de la surface au sens de Lebesgue. Ainsi l'aire de la surface peut être calculée au moyen des aires $F(S_{n_0})$ des polyèdres inscrits. Ce procédé est plus général que la méthode triangulaire de Zoárd de Geöcz ⁽⁴⁾ ainsi que celle de M. Rade-

⁽¹⁾ *Math. Ann.*, 29, 1928, p. 187, th. I.

⁽²⁾ *Quart. J. Math.*, Oxford. Ser., 3, 1932, p. 120-132.

⁽³⁾ *Proc. Lond. Math. Soc.*, 2^e série, 22, 1924, p. 309, th. 7-6.

⁽⁴⁾ *Quadrature des surfaces courbes* (thèse); *Math. u. nat. Berichte von Ungarn.* 26, 1910, p. 1-88.

macher ('), puisqu'il peut être appliqué aux fonctions f qui ne satisfont pas à la condition de Lipschitz.

GÉOMÉTRIE DES ENSEMBLES. — *Physique et métrique des ensembles.*
A propos d'une Note de M. Paul Lévy. Note de M. ARNAUD DENJOY.

I. Je voudrais signaler l'intérêt que peuvent présenter les modèles géométriques totalement discontinus pour figurer une matière étendue.

Si les points d'un corps occupant une certaine région R de l'espace sont supposés former un ensemble mesurable E , et si l'on entend par homogénéité du corps l'existence de périodes géométriques infiniment petites dans les apparences offertes par le corps, celui-ci ne saurait être homogène, à moins que la mesure de E ne soit ou bien nulle, ou bien égale à celle de R . Si donc on rejette l'une et l'autre de ces deux hypothèses, les périodes du corps auront des minimums positifs. E se répartira sous forme identique entre des cellules parallélépipédiques égales, à l'intérieur desquelles n'existera aucune période. *A priori*, seuls se propageront à travers le corps des phénomènes dont la période appartiendra au corps. La notion de quanta semble dès lors s'introduire naturellement.

II. M. Paul Lévy ⁽²⁾ commente la seconde de deux Notes ⁽³⁾ que je consacre aux propriétés des développements en fractions continues. Dans la première de ces Notes, je reconnais avoir été devancé dans mon étude par MM. Kuzmin, P. Lévy et Khintchine, et je déclare me borner à signaler des résultats ou des méthodes me paraissant différer de ceux de mes prédécesseurs. Toutefois, à la fin de ma seconde Note, en guise d'application de ma démonstration de la formule de Gauss, j'en obtiens une autre qui, je viens de le constater, se rattache simplement aux résultats de M. Paul Lévy.

Mes recherches datent du moment (les premiers mois de 1935) où, ayant entrepris la rédaction d'un travail sur la fonction minkowskienne $\chi(x, \alpha)$ ⁽⁴⁾, j'ai eu à résoudre divers problèmes de statistique des développements en fraction continue. Mes investigations ont été circonscrites aux questions en connexion directe avec l'étude qui les avait suscitées.

(¹) *Math. Ann.*, **81**, 1920, p. 54-57.

(²) *Comptes rendus*, **202**, 1936, p. 812.

(³) *Comptes rendus*, **202**, 1936, p. 371 et 540.

(⁴) *Comptes rendus*, **202**, 1935, p. 373.

Dix mois auparavant, M. Paul Lévy m'avait fait connaître par lettre un résultat que j'avais beaucoup admiré sur l'impossibilité de sommer, par quelque procédé que ce soit et hors d'un ensemble de mesure nulle, la série $x(x, \alpha)$ pour $\alpha = e^{i\frac{\pi}{3}}$. La lettre de M. Paul Lévy se terminait par une allusion, visant la loi de Gauss et devenue aujourd'hui très claire pour moi, mais qui, formulée dans le langage des probabilités, assez peu expressif pour mon esprit, ne m'avait, je l'avoue à regret, laissé aucun souvenir. S'il est vrai, comme M. Paul Lévy en fait état, que je lui aie immédiatement répondu combien sa lettre m'avait intéressé, peut-être la courtoisie due à mon très éminent correspondant m'avait-elle entraîné à user de termes dont la réelle portée m'apparaît aujourd'hui trop tard. Je pense que la lettre de M. Paul Lévy n'a en rien provoqué mes recherches. Cependant nul ne saurait affirmer n'avoir pas à son insu acquis d'une œuvre antérieure l'impulsion initiale d'une étude qu'il croit originale.

Je partage avec beaucoup de mathématiciens (je citerai entre autres le célèbre probabiliste A. Khintchine dans *Compositio mathematica*, 1, III, p. 362, note 1) cette opinion que l'étude métrique des ensembles de nombres α dont les quotients incomplets a_n vérifient une loi donnée, relève uniquement des théories usuelles de la mesure et des fonctions de variables réelles, tandis que le calcul des probabilités, malgré l'intérêt de certaines formes synthétiques frappantes que sa langue donne aux énoncés, intervient artificiellement dans ce sujet.

Un ensemble de la nature considérée est formé d'une famille d'intervalles. Pour concevoir la probabilité correspondante, on ne peut éviter de penser ces intervalles et la somme de leurs longueurs, celle-ci étant équivalente à la probabilité. On ne voit pas ce que la clarté gagne à évoquer cette probabilité. La probabilité continue se définit toujours par une mesure et jamais la mesure par une probabilité. Si donc nous suivons le conseil de Pascal de substituer la définition au défini (et comment nous autres mathématiciens pourrions-nous ne pas suivre cet avis), c'est imposer gratuitement à l'esprit un supplément d'effort que d'introduire le langage des probabilités à la place du langage métrique.

Mais l'inconvénient le plus grave me paraît de substituer aux notions si nettes et si rigoureuses de l'analyse, les méthodes souvent trop intuitives du Calcul des probabilités. Par exemple, si un ensemble variable dépend d'un paramètre x , un probabiliste trouvera naturel de désigner *a priori* par $f(x)dx$ la différence des mesures de l'ensemble correspondant aux

valeurs x et $x + dx$ du paramètre. La mesure de l'ensemble vient ensuite par une intégration. Pour un analyste, c'est au contraire de cette mesure évaluée d'abord que résultera éventuellement l'existence et la valeur de la différentielle $f(x)dx$.

Je ne doute pas que M. Paul Lévy ne puisse traduire en démonstrations analytiques impeccables l'exposition, bien synthétique à mon sentiment, qui justifie ses très beaux et très profonds résultats. Au XVIII^e siècle, les meilleurs mathématiciens savaient eux aussi raisonner correctement sur les limites, sur la convergence des suites. Mais ces notions restaient subjectives. Les conclusions prêtaient à la controverse indéfinie. Cauchy et Abel, par leurs critères formulés en inégalités à constater entre des nombres, ont donné aux thèses de l'analyse un caractère objectif, irréfutable. Ils nous ont créé des habitudes et des besoins auxquels nous aimons rester fidèles.

TOPOLOGIE. — *Sur quelques propriétés des réseaux.*

Note de M. **RENÉ HARMIGNIES**, présentée par M. Élie Cartan.

I. Un important problème de la technique téléphonique conduit au problème de topologie suivant : un réseau connexe, sans boucles et sans impasses, ayant l branches et s sommets, étant donné, peut-on trouver un second réseau connexe, ayant le même nombre l de branches et $(l - s - 2)$ sommets, et qui corresponde branche à branche au premier de manière que toutes les branches qui sont issues d'un sommet quelconque de l'un des réseaux correspondent à des branches de l'autre formant un sous-réseau, connexe ou non, sans isthmes et sans impasses ? Deux tels réseaux seront dits *réciroques*.

Représentons, d'après H. Poincaré, un réseau donné, par deux tableaux de coefficients, le tableau T_1 , à s lignes et l colonnes, qui exprime les relations d'incidence entre les sommets et les branches, et le tableau M , à $(l - s + 1)$ lignes et l colonnes, qui exprime les relations d'incidence entre les branches et $(l - s + 1)$ circuits fermés indépendants. Il est facile de voir qu'à tout sous-réseau, sans isthmes et sans impasses, on peut faire correspondre une ligne de coefficients qui soit une combinaison linéaire des $(l - s + 1)$ lignes du tableau M , et où les seuls coefficients non nuls soient ceux qui correspondent aux branches du sous-réseau. Une telle ligne de coefficients est, comme toute ligne du tableau M , orthogonale à chacune des lignes du tableau T_1 . Nous dirons qu'elle représente un circuit algébrique.

Le problème énoncé plus haut revient donc à faire correspondre, à chaque sommet de l'un quelconque des deux réseaux, un circuit algébrique de l'autre réseau. On peut l'énoncer en fonction d'un seul réseau : peut-on trouver $(l-s+2)$ circuits algébriques tels que chaque branche appartienne à deux de ces circuits et tels que deux quelconques de ces circuits puissent être le premier et le dernier d'une suite où deux circuits consécutifs aient au moins une branche commune ? La deuxième condition traduit l'hypothèse que le second réseau soit connexe ; nous l'exprimerons en disant que les $(l-s+2)$ circuits considérés forment un ensemble connexe.

Les deux conditions auxquelles sont assujettis les $(l-s+2)$ circuits algébriques entraînent :

1° que les $(l-s+1)$ circuits obtenus en supprimant l'un quelconque d'entre eux, sont indépendants ;

2° que chacun de ces circuits est simple ou qu'il est formé de plusieurs circuits simples pouvant avoir des sommets communs, mais pas de branches communes ; chacun des sommets d'un tel circuit est d'ordre pair, c'est-à-dire qu'il est commun à un nombre pair de branches du circuit.

Le problème est alors assez facile à résoudre, et l'on trouve

1° que les deux réseaux peuvent être tracés sur un plan de manière que leurs branches n'aient pas d'autres points d'intersection que les sommets (réseaux plans) ;

2° que si l'un des circuits de la correspondance n'est pas un circuit simple, les deux réseaux sont décomposables, et le sommet correspondant au circuit considéré est un sommet de décomposition (c'est-à-dire que l'on peut, en ce sommet, scinder les branches du réseau en deux groupes de manière à obtenir deux réseaux entièrement séparés) ;

3° que les deux réseaux, s'ils sont décomposables, le sont en un même nombre de réseaux partiels indécomposables, deux à deux réciproques.

II. Le fait que l'on considère des circuits algébriques dont le nombre est égal à $(l-s+2)$ joue un rôle prépondérant dans les démonstrations des propriétés précédentes. Cela tient au fond à ce que ce nombre est un maximum. Si l'on peut extraire d'un réseau donné c circuits algébriques, formant un ensemble connexe, et tels que chaque branche appartienne à deux d'entre eux, on a

$$c \leq l-s+2,$$

le problème étudié ci-dessus correspond au cas où l'égalité est atteinte.

Ce théorème est un cas particulier du théorème suivant, qui m'a été indiqué par M. E. Cartan :

On considère un réseau connexe (pouvant contenir des boucles et des impasses); si l'on peut en extraire c sous-réseaux, sans isthmes ni impasses, tels que chaque branche appartienne à deux au plus d'entre eux, et qui satisfassent à une certaine condition de connexité, si enfin il existe au moins une branche n'appartenant qu'à l'un deux, on a

$$c \leq l - s + 1$$

et, si l'égalité est atteinte, le réseau est plan.

La condition de connexité dont il est question dans cet énoncé est la suivante : deux quelconques des sous-réseaux peuvent être le premier et le dernier d'une suite telle que deux sous-réseaux consécutifs aient une branche commune, ou renferment chacun une branche n'appartenant à aucun autre sous-réseau.

III. On peut démontrer des propriétés analogues en prenant dans un réseau connexe des sous-réseaux qui ne soient plus assujettis à ne pas renfermer d'isthmes, mais qui soient encore sans impasses. Les démonstrations sont alors plus difficiles, car la présence d'isthmes ne permet plus d'utiliser le tableau M.

Un cas particulier important est celui où le réseau est indécomposable; si l'on peut en extraire c sous-réseaux sans impasses, tels que chaque branche appartienne à deux d'entre eux, et formant un ensemble connexe, et si l'un au moins de ces sous-réseaux possède un sommet d'ordre impair, on a

$$c \leq l - s + 1.$$

TOPOLOGIE. — *Les groupes de Betti des espaces localement bicomacts* ⁽¹⁾.

Note ⁽²⁾ de M. A. **KOLMOGOROFF**, présentée par M. Gaston Julia.

Soit J un groupe discret abélien et Θ un groupe abélien bicomact ⁽³⁾. Soit de plus R un espace de Hausdorff localement bicomact; je me propose de donner ici, pour tout entier r non négatif, une définition de deux groupes de Betti $B_r''(R, J)$ et $B_r''(R, \Theta)$ que j'appelle respectivement

⁽¹⁾ Consulter pour toutes les notions de topologie générale le Traité de MM. ALEXANDROFF et HOPE, *Topologie*, 1, Berlin, 1935. La notion des espaces localement bicomacts est due à M. Alexandroff (*Math. Annalen*, 92, 1924, p. 294).

⁽²⁾ Séance du 16 mars 1936.

⁽³⁾ Voir E. R. VAN KAMPEN, *Annals of Math.*, 36, 1935, p. 448-463.

groupe o et groupe u de R par rapport à r (comme nombre de dimensions) et au champ des coefficients respectif J ou Θ . Dans le cas, où R est un *compactum* (espace métrique compact), les groupes u sont isomorphes aux groupes de Betti par rapport à Θ , au sens dit de M. Vietoris. Les groupes o sont isomorphes dans ce cas aux groupes définis en 1935 par M. J. W. Alexander⁽¹⁾.

1. *Définition des groupes* $B_u^r(R, \Theta)$. — Appelons *complexe* (plus précisément *complexe u à r dimensions*) toute fonction $\varphi^r(\mathcal{E}_0, \dots, \mathcal{E}_r)$ vérifiant les conditions suivantes :

α . $\varphi^r(\mathcal{E}_0, \dots, \mathcal{E}_r)$ est univoque et déterminée pour tous les systèmes de $r+1$ sous-ensembles $\mathcal{E}_0, \dots, \mathcal{E}_r$ de R , bicomacts dans l'espace R ;

β . La fonction $\varphi^r(\mathcal{E}_0, \dots, \mathcal{E}_r)$ prends comme valeurs les éléments du groupe Θ ;

γ . φ^r est alternée dans tous ses arguments;

δ . φ^r est additive dans tous ses arguments, c'est-à-dire

$$\varphi^r(\mathcal{E}_0, \dots, \mathcal{E}_l + \mathcal{E}'_l, \dots, \mathcal{E}_r) = \varphi^r(\mathcal{E}_0, \dots, \mathcal{E}'_l, \dots, \mathcal{E}_r) + \varphi^r(\mathcal{E}_0, \dots, \mathcal{E}_l, \dots, \mathcal{E}_r);$$

ϵ . $\varphi^r(\mathcal{E}_0, \dots, \mathcal{E}_r)$ est égale à l'élément zéro du groupe Θ , si les fermetures $\overline{\mathcal{E}_0}, \overline{\mathcal{E}_1}, \dots, \overline{\mathcal{E}_r}$ des ensembles $\mathcal{E}_0, \mathcal{E}_1, \dots, \mathcal{E}_r$ n'ont aucun point commun.

Les complexes φ^r forment, par rapport à l'addition, un groupe abélien Φ^r . Ce groupe admet une représentation homomorphe dans le groupe Φ^{r-1} , représentation produite par l'opérateur g_u que voici. Si R est bicomact, nous définissons g_u par la formule

$$g_u \varphi^r \equiv \varphi^{r-1}(\mathcal{E}_0, \dots, \mathcal{E}_{r-1}) = \varphi^r(R, \mathcal{E}_0, \dots, \mathcal{E}_{r-1}).$$

Si R n'est pas bicomact, nous remplacerons, dans la formule précédente, R par un ensemble ouvert $G \supset \overline{\mathcal{E}_0} + \dots + \overline{\mathcal{E}_{r-1}}$ quelconque bicomact dans R : il résulte de ϵ que le résultat ne dépend pas du choix particulier de G . Le complexe $\varphi^{r-1} = g_u \varphi^r$ s'appelle *frontière* de φ^r . Les complexes à frontière nulle s'appellent *cycles* (*cycles u à r dimensions*). Chaque frontière est un cycle puisque

$$g_u g_u \varphi^r(\mathcal{E}_0, \dots, \mathcal{E}_{r-2}) = \varphi^r(G, G, \mathcal{E}_0, \dots, \mathcal{E}_{r-2}) = 0.$$

Dans le groupe Z de tous les cycles r -dimensionnels, on a le sous-groupe Γ de tous les cycles *homologues à zéro* (c'est-à-dire tels qu'il existe

(1) *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.*, 21, 1935, p. 511-512.

un φ^{r-1} avec $g_u \varphi^{r-1} = \varphi^r$). Le groupe complémentaire (Faktorgruppe) $Z^r = \Gamma^r$ est, par définition, le groupe de Betti $B'_u(R, \Theta)$.

Définissons dans Φ^r des voisinages; nous le ferons d'une façon à rendre Φ^r bicompat; de cette manière les groupes Z^r , Γ^r et $B'_u(R, \Theta)$ seront aussi bicompacts⁽¹⁾. Les voisinages de tout élément φ^r de Φ^r seront mis en correspondance avec les systèmes finis de sous-ensembles de R quelconques bicompacts dans R , et cela de la façon que voici. Soit M_1, \dots, M_p un système en question. A tout système de $r+1$ indices i_0, \dots, i_r dont aucun ne dépasse n , faisons correspondre un voisinage quelconque U_{i_0, \dots, i_r} de l'élément $\varphi^r(M_{i_0}, \dots, M_{i_r})$ de Θ . Un voisinage V de φ^r sera par définition constitué de tous les complexes ψ^r tels que, pour les i_0, \dots, i_r arbitrairement choisis parmi les nombres $1, 2, \dots, n$, l'élément $\psi^r(M_{i_0}, \dots, M_{i_r})$ de Θ appartient à U_{i_0, \dots, i_r} .

2. *Définition des groupes $B^r_0(R, J)$.* — Considérons le système \bar{F}^r de toutes les fonctions $\bar{f}^r(p_0, \dots, p_r)$ vérifiant les conditions suivantes :

- a. $\bar{f}^r(p_0, \dots, p_r)$ est univoque et déterminée pour tous les systèmes de $r+1$ points p_0, \dots, p_r de l'espace R ;
- b. \bar{f}^r prend comme valeurs les éléments du groupe J ;
- c. \bar{f}^r est alternée dans tous ses arguments;
- d. Il existe, pour chaque fonction \bar{f}^r , un système fini $S_{\bar{f}^r}$ de sous-ensembles disjoints et bicompacts dans R tels que : 1° on a

$$\bar{f}^r(p_0, \dots, p_r) = \bar{f}^r(p'_0, \dots, p'_r)$$

si, quel que soit i , les deux points p_i et p'_i appartiennent à un même élément du système $S_{\bar{f}^r}$.

Deux fonctions \bar{f}^r_1 et \bar{f}^r_2 sont dites *équivalentes*, s'il existe, pour tout point p de R , un voisinage $V(p)$ tel que $\bar{f}^r_1(p_0, \dots, p_r) = \bar{f}^r_2(p_0, \dots, p_r)$, pourvu que tous les points p_i appartiennent à $U(p)$. Nous désignons par \bar{f}^r et appelons *complexes* ou à r dimensions des classes de fonctions \bar{f}^r équivalentes entre elles. Les complexes forment un groupe F^r qui n'est autre chose que le groupe complémentaire $F^r = \bar{F}^r - 0^r$. Nous définissons maintenant comme *frontière* 0 de \bar{f}^r la fonction

$$g_0 \bar{f}^r \equiv \bar{f}^{r+1}(p_0, \dots, p_{r+1}) = \sum_{i=0}^{r+1} (-1)^i \bar{f}^r(p_0, \dots, p_{i-1}, p_{i+1}, \dots, p_{r+1}).$$

(1) Voir le Mémoire de M. van Kampen ci-dessus mentionné.

Les frontières de deux fonctions équivalentes étant elles-mêmes équivalentes, on définit comme frontière $g_0 f^r$ d'un complexe f^r le complexe des frontières des fonctions appartenant à f^r . La complexe f^r s'appelle *cycle* (cycle 0 à r dimension), si sa frontière est nulle (c'est-à-dire égale au complexe 0^{r+1} contenant la fonction 0^{r+1} nulle). Les complexes frontières (*homologues à zéro*) forment un sous-groupe H^r du groupe Z^r de tous les cycles à r dimensions (puisque $g_0 g_0 f^r = 0^{r+2}$). Le groupe complémentaire $Z^r - H^r$ est par définition le groupe de Betti $B_0^r(R, J)$.

THÉORIE DES GROUPEs. — *Sur les groupes topologiques et les groupes mesurés.*

Note ⁽¹⁾ de M. **ANDRÉ WEIL**, présentée par M. Élie Cartan.

J'ai défini ⁽²⁾, dans un espace topologique, ce qu'il fallait entendre par une classe régulière C de recouvrements R ; j'ai défini aussi les notions de famille de Cauchy, d'espace complet, d'ensemble relativement bicompat par rapport à une classe C . Ces notions trouvent leur application naturelle dans les groupes topologiques : car dans un tel groupe, si V est un voisinage de l'unité, la famille des ensembles sV , s décrivant le groupe, est un recouvrement, et les recouvrements obtenus en prenant pour V tous les voisinages de l'unité (dans un système quelconque de voisinages définissant la topologie du groupe) forment une classe régulière. Si le groupe donné G n'est pas complet, par rapport à cette classe, on pourra le compléter, et l'on obtiendra ainsi un espace, qui en général ne sera pas un groupe, mais dans lequel opère un groupe de transformations isomorphe à G . Il y aurait lieu aussi de considérer la classe formée par les recouvrements V_s , et la classe formée par les recouvrements $sV \cap V_s$: en complétant le groupe par rapport à celle-ci, on obtiendra bien un groupe. Mais le cas le plus intéressant est celui où l'un au moins des voisinages de l'unité est relativement bicompat par rapport à la classe sV : dans ce cas, en complétant le groupe par rapport à cette classe, on obtiendra un groupe, qui sera localement bicompat.

On peut démontrer, en approfondissant quelque peu un résultat très connu de A. Haar ⁽³⁾, que dans tout groupe localement bicompat il existe

⁽¹⁾ Séance du 23 mars 1936.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1902.

⁽³⁾ *Ann. of Math.*, 2^e série, 34, 1933, p. 147.

une mesure invariante à gauche, et que cette mesure est unique. De plus, ce théorème admet une sorte de réciproque. J'appelle en effet *groupe mesuré* tout groupe (non pourvu *a priori* d'une topologie) où existe une mesure invariante à gauche telle qu'on puisse définir, au moyen de cette mesure, le produit de composition : il faut supposer pour cela que, x et y désignent deux éléments du groupe, et si $f(x, y)$ est une fonction mesurable quelconque définie sur le produit direct du groupe par lui-même, $f(y^{-1}x, y)$ est aussi mesurable. Je démontre alors que, si l'on se donne des fonctions $f_i(x)$ en nombre *fini* quelconque, appartenant respectivement aux espaces fonctionnels L^{p_i} ($1 \leq p_i < +\infty$), c'est-à-dire telles que $\int |f_i(x)|^{p_i} dx$ soit fini, et si l'on se donne d'autre part un ensemble E mesurable de mesure finie non nulle et un nombre $\varepsilon > 0$, il existe un sous-ensemble E' de E , mesurable, de mesure non nulle, tel que l'on ait, quels que soient s, t dans E' ,

$$\int |f_i(sx) - f_i(tx)|^{p_i} dx < \varepsilon \quad (i = 1, 2, \dots).$$

Appelons W l'ensemble des s qui satisfont à cette inégalité quand on prend pour t l'élément unité. Du théorème qui vient d'être énoncé résulte que si l'on considère, A étant un ensemble fixe, le recouvrement du groupe constitué par tous les ensembles sA , et qu'on prenne pour A tous les ensembles mesurables de mesure finie non nulle, la classe de recouvrements obtenue est régulière et permet de définir une topologie dans le groupe. Cette topologie peut être définie encore au moyen de l'un des systèmes de voisinages de l'unité suivants, qui sont équivalents en vertu de ce qui précède : 1° le système de tous les ensembles W ; 2° le système de tous les ensembles $A.A^{-1}$ quand on prend pour A tous les ensembles mesurables de mesure finie non nulle. De plus, on vérifie facilement que, si le groupe étudié est localement bicompat et qu'on ait raisonné sur la mesure invariante de Haar, la topologie ainsi définie n'est autre que celle même dont on est parti; en particulier, sur un tel groupe, tout ensemble $A.A^{-1}$ contient un voisinage de l'unité : par exemple, s'il s'agit du groupe additif des nombres réels, et si l'on prend pour x et y tous les nombres d'un ensemble de mesure intérieure positive, les valeurs prises par $y - x$ recouvriront tout un voisinage de 0 : d'où résulte immédiatement que toute solution mesurable de $f(x+y) = f(x) + f(y)$ est bornée dans un voisinage de l'origine, donc continue, conformément à un théorème

connu; de même, sur un groupe mesuré, toute représentation mesurable est continue.

Revenant maintenant au cas d'un groupe mesuré quelconque, et à la topologie qu'on y a définie au moyen des voisinages W , on voit aussitôt que la fermeture \bar{E} d'un ensemble E peut être définie de deux manières équivalentes : 1° \bar{E} est l'ensemble des s tels que sA et EA aient au moins un point commun quel que soit A mesurable de mesure finie non nulle; 2° m étant la mesure invariante, \bar{E} est l'ensemble des s tels que l'on ait $m(sA \cap EA) = mA$, quel que soit A mesurable de mesure finie non nulle.

Enfin, on démontre que pour qu'un ensemble E soit relativement bicomact, par rapport à la classe sW , il faut et il suffit qu'il existe un A mesurable de mesure finie non nulle telle que EA soit de mesure intérieure finie. On peut toujours trouver un W satisfaisant à cette condition, et par suite, si l'on complète le groupe donné G par rapport à la classe sW , on obtient un groupe localement bicomact \hat{G} ; de plus, la mesure de Haar sur \hat{G} est étroitement liée avec la mesure qu'on s'était donnée sur G , cette relation s'exprimant par le fait que toute fonction continue et intégrable sur \hat{G} a même intégrale sur G et sur \hat{G} , l'intégrale étant prise dans un cas au moyen de la mesure donnée m et dans l'autre au moyen de la mesure de Haar. Si l'on se borne aux groupes complets, on voit qu'il y a équivalence entre la notion de groupe mesuré et celle de groupe localement bicomact, toute mesure déterminant d'une manière unique une topologie et réciproquement.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les suites de polynômes harmoniques.*

Note (1) de MM. **M. KELDYSCH** et **M. LAVRENTIEFF**.

Soit

$$(1) \quad P_1(x, y, z), \quad P_2(x, y, z), \quad \dots, \quad P_n(x, y, z), \quad \dots,$$

une suite de polynômes harmoniques, $\Delta P_n(x, y, z) = 0$, convergente en chaque point d'une sphère $S: x^2 + y^2 + z^2 \leq 1$ de l'espace (x, y, z) . Dans cette Note nous allons indiquer quelques propriétés de la fonction limite de la suite (1), ainsi que de l'ensemble des points irréguliers de cette même suite.

(1) Séance du 24 février 1936.

Introduisons quelques notions géométriques ⁽¹⁾.

Définition 1. — Nous disons que l'ensemble fermé et borné E est un ensemble M , si quel que soit l'ensemble E_1 fermé et contenu dans E , il existe toujours une portion de E_1 , soit E_2 , telle que : 1° E_2 est la frontière d'un domaine Δ qui contient le point ∞ , 2° chaque point de E appartient ou bien à E_2 , ou bien au domaine Δ .

Définition 2. — Nous disons que l'ensemble fermé et borné E est un ensemble M^* , si, quel que soit l'ensemble E_1 , fermé et contenu dans E , il existe toujours une portion de E_1 , soit E_2 qui ne morcelle pas l'espace.

Définition 3. — Soit E un ensemble M contenu dans la sphère S et soient $D_1, D_2, \dots, D_n, \dots$, tous les domaines contigus à E ⁽²⁾. Nous disons que dans la suite $D_1, D_2, \dots, D_n, \dots$ est de la première catégorie, si quel que soit l'ensemble fermé E_1 , contenu dans E , il existe toujours une portion E_2 de E_1 telle que chaque domaine D , dont la frontière appartient à E_2 n'appartient pas à la suite partielle D_{n_k} .

Cela posé on peut démontrer les théorèmes suivants :

THÉORÈME I. — *Pour qu'un ensemble E de la sphère $x^2 + y^2 + z^2 \leq 1$ soit l'ensemble des points irréguliers d'une suite de polynômes harmoniques convergente dans la sphère il faut et il suffit que : 1° E soit parfait partout non dense, continu et d'un seul tenant avec la surface de la sphère [condition de M. Montel ⁽³⁾]; 2° que E soit un ensemble M .*

On obtient des résultats analogues si l'on considère les suites convergentes de fonctions harmoniques, régulières dans un domaine quelconque.

La démonstration de la première partie du théorème (les conditions sont nécessaires) est analogue à celle du théorème sur les ensembles des points irréguliers des suites de polynômes d'une variable complexe z ⁽⁴⁾. Pour la démonstration de la deuxième partie du théorème, il est essentiel d'appliquer le résultat suivant :

Étant donnés m domaines D_1, D_2, \dots, D_m extérieurs les uns aux autres dont les frontières sont connexes et m fonctions harmoniques

$$U_1(x, y, z), \dots, U_m(x, y, z);$$

⁽¹⁾ Les ensembles M et M^* ont été étudiés par MM. Hartogs et Rosenthal (*Math. Ann.*, 100, 1928, H 1/2, p. 260).

⁽²⁾ C'est-à-dire qu'on obtient E en enlevant de S tous les domaines D_i .

⁽³⁾ *Fund. Math.*, 25, 1935, p. 338.

⁽⁴⁾ M. LAVRENTIEFF, *Comptes rendus*, 186, 1928, p. 1634; HARTOGS et ROSENTHAL, *loc. cit.*

$U_i(x, y, z)$ régulière dans D_i ; il existe une série de polynômes harmoniques, qui converge uniformément à l'intérieur de chaque domaine D_i et a pour somme U_1 dans D_1 , U_2 dans D_2 , ..., U_m dans D_m ⁽¹⁾.

THÉOREME II. — *Pour qu'une fonction $U(x, y, z)$ définie dans la sphère $S: x^2 + y^2 + z^2 < 1$ soit représentable par une suite de polynômes harmoniques il suffit qu'une des trois conditions suivantes soit réalisée.*

1° U est harmonique et régulière dans S , sauf aux points d'un ensemble E (ensemble singulier) qui est un ensemble M^* ; la fonction U est représentable sur E par une suite de polynômes harmoniques.

2° U est harmonique et régulière dans S , sauf aux points d'un ensemble fermé E qui appartient à la somme d'une infinité dénombrable de surfaces jordanienues; la fonction U est de première classe au sens de Baire sur E .

3° U est harmonique et régulière dans S , sauf aux points d'un ensemble E de mesure nulle, qui est un ensemble M^* ; la fonction U est de première classe au sens de Baire sur E .

Dans les démonstrations de 2° et 3° nous utilisons les deux propositions préliminaires suivantes :

LEMME I. — Quelle que soit la surface jordanienne simple ⁽²⁾ et la fonction f définie et continue sur S , il existe une suite de polynômes harmoniques uniformément convergente vers f sur S .

LEMME II. — Quel que soit l'ensemble fermé E de mesure nulle, qui ne morcelle pas l'espace et la fonction f définie et continue sur E , il existe une suite de polynômes harmoniques uniformément convergente vers f sur E .

THÉOREME III. — *Soit $U(x, y, z)$ et $V(x, y, z)$ deux fonctions représentables par des suites de polynômes harmoniques dans S , ayant le même ensemble singulier E . Exception faite d'une suite partielle de domaines $D_{n_1}, D_{n_2}, \dots, D_{n_k}, \dots$ de première catégorie, si U et V coïncident sur E , elles coïncident dans les D_n ($n \neq n_k$).*

Dans la démonstration de ce théorème, nous utilisons le résultat suivant : soit D un domaine quelconque et $P_1, P_2, \dots, P_n, \dots$ une suite de fonctions continues dans $D = D + D'$ et harmoniques dans D . Dans ces conditions, si les fonctions P_n sont bornées dans leur ensemble dans D et convergent vers zéro sur la frontière de D , elles convergent vers zéro dans D .

(1) Biernacki nous a informé que ce résultat a été obtenu, de même, par M. Saks.

(2) C'est-à-dire que S est homéomorphe à un cercle fermé plan.

MÉCANIQUE. — *Sur l'approximation fournie par certains dynamomètres de transmission, intégrateurs d'énergie.* Note de M. **GEORGES BOURDELLE**, présentée par M. Émile Schribaux.

La présente Note a pour objet de fournir des indications sur l'approximation donnée par certains dynamomètres de transmission, intégrateurs d'énergie. L'intégration de l'énergie transmise est, dans les appareils étudiés, assurée au moyen d'un organe multipliant le couple par le déplacement angulaire instantané : un galet, perpendiculaire à un plateau tournant avec l'arbre, est constamment en friction avec ce plateau; il est écarté, à chaque instant, du centre de rotation, d'une longueur proportionnelle au couple d'entraînement, par torsion du ressort hélicoïdal du dynamomètre.

Les vérifications effectuées concernèrent plusieurs de ces dynamomètres dont les couples maximum respectifs étaient 1,5-10,5 et 40 m/kg. Le procédé de tarage utilisait, soit un frein à sangle, soit un frein de Prony parfaitement équilibré et, en général, à charge automatiquement réglable.

L'examen des chiffres obtenus montre qu'un très faible décalage, à vide, du galet totalisateur sur le centre du plateau perpendiculaire, produit, pour toutes les valeurs du couple en travail, une erreur absolue peu variable et, par conséquent, une erreur relative d'autant plus grande que le couple est plus faible; en particulier, durant des essais de machines à couples variables, comme les presses à fourrage, l'énergie intégrée par le dynamomètre ne sera pas faussée dans une proportion constante et la correction n'en sera pas aisée.

L'erreur relative minima qu'il nous a été possible d'obtenir avec de semblables dispositifs, a été de 1,29 pour 100 à l'indicateur instantané de puissance. L'intégration de l'énergie est fournie avec une précision moindre seulement lorsque l'opérateur effectue lui-même le produit du couple et du déplacement angulaire mesurés séparément. Le couple, enregistré graphiquement pendant un essai et mesuré au moyen du même ressort hélicoïdal de torsion, peut, en effet, être facilement calculé dans sa valeur moyenne avec une erreur relative possible de 0,5 pour 100. Le nombre de tours, et l'angle de rotation qu'on en déduit, peuvent être très exactement mesurés dans un essai assez prolongé. Cette méthode, quoique plus longue, est donc nécessaire quand la détermination finale d'une grandeur oblige à des opé-

rations multiples sur les résultats d'essais successifs, et quand les erreurs s'additionnent ainsi sur la grandeur à apprécier (détermination de rendement par séparation de différentes catégories de travaux).

Au contraire, dans les méthodes directes, où une seule mesure fournit la grandeur à évaluer, les appareils intégrateurs d'énergie, du type précédent, offrent, quand ils sont bien réglés, une précision normale (erreur possible : 2 à 3 pour 100).

MÉCANIQUE APPLIQUÉE. — *Contraintes imposées par le retrait à un corps inclus dans la masse du ciment. Étude dans un plan.* Note ⁽¹⁾ de M. MAURICE LUCAS, présentée par M. Albert Caquot.

Un cylindre de verre encastré dans une plaque rectangulaire de ciment normale à son axe se trouve soumis par suite du retrait à différentes contraintes. On les détermine par photoélasticité. A cet effet on utilise des cylindres de verre (diamètre 16^{mm}, hauteur 12^{mm}), percés d'un trou axial (diamètre 5^{mm}). Les contraintes principales au centre du cylindre se déterminent notamment par lecture directe [méthode de M. Tesar ⁽²⁾].

On mesure d'autre part le retrait des plaques (longueur 333^{mm}, largeur 60^{mm}, hauteur 12^{mm}) avec un appareil à vis micrométrique.

Les résultats expérimentaux sont les suivants :

1° Par suite du retrait le cylindre se trouve soumis à une compression à peu près uniforme qui croît d'abord proportionnellement au retrait, puis se stabilise rapidement.

2° Une immersion ou une exposition à l'air humide fait tomber rapidement à zéro la compression du verre, tandis que le retrait du ciment ne perd qu'une faible partie de sa valeur (*fig. 1*).

3° Inversement, par exposition à l'air sec, on revient aux contraintes primitives.

Dans ce retour le coefficient de proportionnalité au retrait n'est plus le même : il augmente avec l'âge (*fig. 1*).

Si l'on prolonge l'immersion au delà du moment où les contraintes s'annulent, le retrait continue à décroître et le cylindre de verre se trouve

⁽¹⁾ Séance du 3 février 1936.

⁽²⁾ Ou méthode du trou (cf. TESAR, *La Science aérienne*, n° 5, septembre-octobre 1933, p. 380).

tendu. L'adaptation est encore plus sensible dans ce cas et se produit pour une tension très faible. Le point représentatif revient vers l'origine.

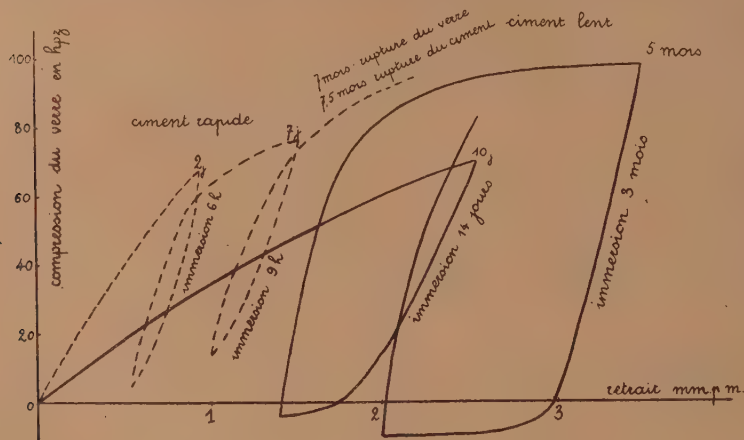


Fig. 1. — Courbes contrainte-retrait.

4° Dans une atmosphère de degré hygrométrique variable, les contraintes varient constamment et parallèlement à l'état hygrométrique.

Ces quatre points constituent la première phase du phénomène.

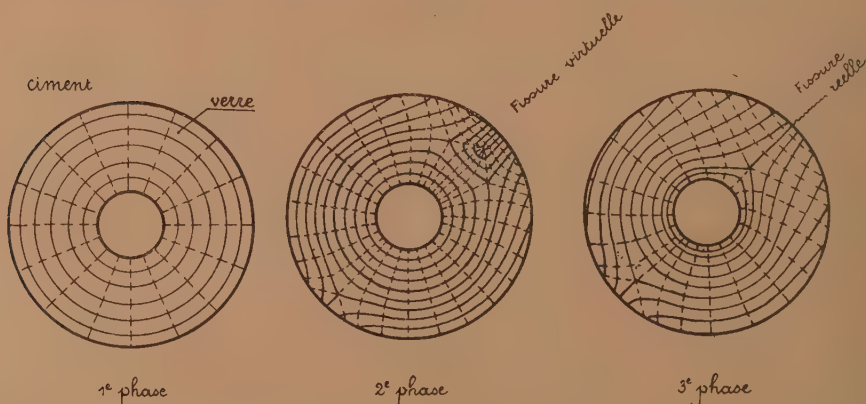


Fig. 2. — Formes des isostatiques dans un cylindre de verre soumis à l'action du retrait du ciment.

5° Au bout d'un temps variable suivant la vitesse de durcissement du ciment (quelques jours pour les ciments fondus, quelques semaines pour les ciments à hautes résistances initiales, quelques mois pour certains por-

tlands) des irrégularités naissent dans la répartition des efforts. Des points singuliers apparaissent à la périphérie du verre et se déplacent peu à peu vers le centre. Ils correspondent à des fissures virtuelles du ciment.

La contrainte tangentielle du verre en ces points est une tension de valeur extrêmement variable pouvant aller dans certains cas jusqu'à provoquer la rupture du verre.

C'est la deuxième phase (*fig. 2*).

6° Le ciment se fissure enfin suivant une ligne radiale correspondant exactement à l'un des points singuliers. La répartition des efforts change brusquement et évolue plus ou moins vite suivant la valeur de l'adhérence tangentielle verre-ciment. La partie voisine de la fissure est tendue, la partie opposée comprimée. Le verre tend à s'ouvrir comme sous l'action d'un coin.

C'est la troisième phase (*fig. 2*).

HYDRODYNAMIQUE. — *Sur la solution du problème à deux dimensions du courant stationnaire des eaux souterraines à surface libre.* Note ⁽¹⁾ de M. VALENTIN V. VEDERNIKOV.

Pour résoudre les problèmes de courant des eaux souterraines ne formant pas de surface libre sous les ouvrages hydrauliques, N. N. Pavlovsky ⁽²⁾ s'est servi de la méthode de représentation conforme par la formule de Christoffel-Schwarz.

N. E. Joukovsky ⁽³⁾, se basant sur la constance de la pression à la surface libre, a introduit un nouveau complexe $\varphi - ky + i(\psi + kx) = \theta$ ou, dans notre notation,

$$(1) \quad z - Z = x - X + i(y - Y) = \theta_1 + i\theta_2 = \theta,$$

où

$$Z = X + iY = i \frac{W}{k} = i \frac{\varphi + i\psi}{k}$$

et k , le coefficient de perméabilité (l'axe y est vertical). En représentant conformément la figure dans le domaine θ et dans le domaine $X + iY$, sur le demi-plan ζ positif, nous obtenons la solution cherchée ⁽⁴⁾.

(1) Séance du 30 décembre 1935.

(2) *Théorie du courant des eaux souterraines sous des ouvrages hydrotechniques* (en russe), Léninegrad, 1922. Voir aussi *1^{er} Congrès des Grands Barrages* (Scandinavie, juin-juillet 1933, 4, question 2b, p. 179-192).

(3) *Infiltration des eaux à travers les digues* (en russe), Moscou, 1923.

(4) V. V. WEDERNIKOV, *Wasserkraft und Wasserwirtschaft*, München, n° 21, 1935, p. 245-250.

également de lignes droites, nous obtenons la solution

$$\frac{1}{\gamma} = f_1(\zeta), \quad \theta = f_2(\zeta) \quad \text{ou} \quad \frac{1}{\gamma} = f(\theta).$$

Ensuite nous trouvons par (3)

$$(4) \quad z = i \int \frac{1}{\gamma} d\theta = F(\theta),$$

d'où, finalement, la relation entre z et le potentiel $W = -ikZ$.

Pour l'exemple donné, α étant $= \pi/2$, nous obtenons

$$(5) \quad \theta = a\zeta - \frac{Q}{2Lk} = \left(\frac{Q}{2Lk} + \frac{b}{2} \right) \zeta - \frac{Q}{2Lk},$$

$$(6) \quad \frac{1}{\gamma} = -\frac{2}{\pi} i \operatorname{arc-tang} \frac{\sqrt{e^2 - \zeta^2}}{e_1},$$

où

$$(7) \quad \begin{aligned} e &= \sin \left(\frac{\pi}{2} \frac{1}{1 - \nu_\alpha} \right) \quad \text{et} \quad e_1 = \sqrt{1 - e^2}, \\ z &= \frac{b}{\pi(1 - e_1)} \left\{ \zeta \operatorname{arc-tang} \frac{\sqrt{e^2 - \zeta^2}}{e_1} - e_1 \operatorname{arc-sin} \frac{\zeta}{e} \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} \operatorname{arc-sin} \left[\frac{e^2 - \zeta^2(1 + e_1^2)}{e^2(1 - \zeta^2)} \right] + \frac{\pi}{4} \right\}. \end{aligned}$$

La hauteur du déversement $h = b/\pi(1 - e_1) \{ e_1 [\ln(1 + e_1) - \ln e] + \ln e \}$.

La quantité d'eau d'infiltration dans le canal est $Q = kbL e_1/(1 - e_1)$, où L est la longueur du canal.

3. Dans les cas de filtration sans surface de déversement ou bien avec une surface de déversement qui n'est qu'horizontale, si les parties du contour du problème dans le domaine z ne sont composées que de lignes droites (sauf évidemment la surface libre), on peut appliquer directement la méthode de Kirchhoff, avec la transformation correspondante. Cependant, ici, la vitesse sur la surface libre sera une quantité variable. Mais, dans le domaine $1/V_s$, le contour du problème sera rectiligne. En représentant la figure du domaine $1/V_s$ sur le demi-plan ζ positif à l'aide de la formule Christoffel-Schwarz et en représentant sur le même demi-plan ζ le domaine du complexe $Z = iW/k$, nous obtenons la relation

$$\frac{1}{V_s} = f\left(\frac{W}{k}\right)$$

et ensuite

$$z = \frac{1}{k} \int_{V_s} \frac{1}{V_s} dW = \frac{1}{k} F(W).$$

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Remarques sur la forme d'une fonction d'action.*

Note de M^{lle} MARIE-ANTOINETTE BAUDOT, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous reprendrons les notations de Born

$$F = \frac{1}{2} f_{kl} f^{kl} = B^2 - E^2, \quad P = \frac{1}{2} p_{kl}^* p^{kl} = D^2 - H^2,$$

$$G = Q = \frac{1}{4} f_{kl} f^{*kl}, \quad R = \frac{1}{2} f_{kl} p^{kl} = -\frac{1}{2} f_{kl}^* p^{*kl} = BH - DE.$$

D'après M. Infeld (1) toute fonction $T(F, P, R)$ telle que

$$p^{kl} = \frac{\partial T}{\partial f_{kl}} \quad \text{implique} \quad f^{*kl} = \frac{\partial T}{\partial p_{kl}^*}$$

est une fonction d'action, et peut être explicitée sous la forme

$$T = \text{lagrangien} + \text{hamiltonien},$$

T doit donc remplir les conditions suivantes : être fonction de F/R , P/R , F/P et s'annuler dans le cas limite : $f_{kl} = p_{kl}$ et pour les valeurs faibles des champs,

Nous avons montré, d'autre part, que les lagrangiens proposés par Born et par Schrödinger étaient liés par l'expression (2)

$$2(L + 1) = i\mathcal{L} - \frac{i}{2} [(\mathcal{F}\mathcal{G}) - (\mathcal{F}^*\mathcal{G}^*)]$$

ou

$$(1) \quad 2(L + 1) = i\mathcal{L} + \frac{1}{2} f_{kl} p^{kl} = i\mathcal{L} + R.$$

Or

$$(2) \quad \mathcal{H} = L + R, \quad \mathcal{H} = \sqrt{1 + P - Q} - 1 \text{ hamiltonien de Born}$$

et il résulte de (1) et (2)

$$i\mathcal{L} = 2 + L + \mathcal{H},$$

A une constante près, la fonction d'action de Schrödinger est la somme du lagrangien et de l'hamiltonien de Born (exprimés en tenant compte du terme en G^2).

(1) *Proc. of the Cambridge Phil. Soc.*, 32, 1936, p. 127.

(2) *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 919.

Nous pouvons encore écrire

$$i\mathcal{L} = \sqrt{1+F-G^2} + \sqrt{1+P-Q^2} = \frac{F}{R} \sqrt{1 - \frac{G^2 R^2}{F^2}} + \frac{P}{R} \sqrt{1 - \frac{G^2 R^2}{P^2}},$$

en utilisant les relations

$$R^2 = \frac{F^2}{F+1} = \frac{P^2}{P+1}.$$

Pour des valeurs faibles des champs nous obtiendrons en première approximation

$$i\mathcal{L} = \frac{F+P}{R} \left(1 + \frac{G^2}{2} \right) \neq \frac{F+P}{R},$$

\mathcal{L} est une fonction homogène et de degré zéro en F , P , R . Elle s'annule pour $F = -P$ (cas de Maxwell). Elle remplit donc les conditions requises pour constituer, d'après Infeld, l'une des nombreuses fonctions d'action possibles, et c'en est un type particulièrement simple.

ÉLECTRICITÉ. — *Rectification à une Note sur le changement magnétique de la constante diélectrique des liquides.* Note de MM. **ARKADIUS PIÉKARA** et **MAURICE SCHÉREER**, présentée par M. Aimé Cotton.

Les expériences que nous avons poursuivies, de part et d'autre, sur l'action du champ magnétique sur la constante diélectrique des liquides ont montré que les nombres publiés par nous dans notre précédente Note ⁽¹⁾ sont erronés. L'effet recherché était masqué par un effet parasite: une déformation du condensateur sous l'action des forces que subit le liquide lorsqu'on établit le champ magnétique. Les liquides étudiés, tous diamagnétiques, n'étaient pas complètement compris dans la partie uniforme du champ. Nous n'avions constaté aucun déplacement visible sous l'action du champ du niveau du liquide: pourtant, malgré les petites susceptibilités, la pression intérieure changeait légèrement sous l'action du champ; or cela suffisait pour produire des déformations des plaques extérieures du condensateur de l'ordre du micron.

L'un de nous a en effet repris à Bellevue cette expérience avec un condensateur plan plus rigide (épaisseur des plaques de laiton, 2^{mm} au lieu de 0^{mm},5, cales de quartz fondu). Le calcul montre alors qu'un tel condensa-

(¹) *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 335.

teur doit subir des déformations élastiques de 50 à 100 fois plus petites que le précédent. Le liquide se trouve complètement enfermé et placé dans l'entrefer. On a été amené à utiliser un entrefer de 11^{mm} avec les pièces polaires de 61^{mm} formant une saillie de 5^{mm}. Le champ était ainsi de 47,3 kilogauss (voisin des 50 kilogauss précédemment employés).

Les mesures ont été faites avec le montage décrit. On a utilisé une longueur d'onde de 690^m. Les résultats sont les suivants (à 18°):

Benzène	$\Delta\varepsilon < 5.10^{-6}$	Toluène.....	$\Delta\varepsilon < 3.10^{-6}$
Tétrachlorure de carbone.	$< 3.10^{-6}$	Sulfure de carbone.....	$< 5.10^{-6}$

IONISATION DES GAZ. — *Répartition des vitesses des électrons dans le champ magnétique.* Note de MM. **THÉODORE V. IONESCU** et **CONSTANTIN MIHUL**, présentée par M. Aimé Cotton.

L'appareil dont nous nous sommes servis se compose d'un tube en verre de 3^{cm},5 de diamètre, dans lequel se trouvent plusieurs électrodes disposées dans l'ordre suivant : un filament de tungstène est chauffé par une batterie d'accumulateurs de 6 volts, à côté de lui se trouve une grille à 0^{cm},5 de distance; le potentiel de la grille par rapport au filament est de 120 volts. A une distance de 4^{cm} plus loin se trouve une autre grille dont le potentiel peut varier de 120 volts jusqu'à 2800 volts par rapport à la première grille. Enfin une plaque de 2^{cm},8 est placée à une distance de 14^{cm} par rapport à la deuxième grille.

Le tube est relié à une pompe Leybold à vapeur d'huile, qui peut donner 10⁻⁷ mm. Hg de pression. Il est placé dans l'axe d'une paire de bobines à la Helmholtz. Le diamètre des bobines est de 26^{cm} et chaque bobine a 400 spires.

Les électrons accélérés par les deux grilles ionisent le gaz qui se trouve dans l'espace grille-plaque. Le potentiel de la plaque peut prendre par rapport à la deuxième grille des valeurs comprises entre ± 480 volts.

Pour des valeurs négatives du potentiel de la plaque les ions positifs forment une couche électrique qui annule le champ négatif créé par la plaque : la vitesse des électrons n'est pas affectée : ceux qui touchent la plaque passent par un milliampèremètre et arrivent à la deuxième grille, ils donnent le courant de plaque i_{anode} .

Les principaux résultats peuvent être vus sur les figures ci-après. En abscisses on porte la différence de potentiel entre la deuxième grille et la

plaque : elle est toujours négative par rapport à celle-ci. En ordonnée on porte le courant i qui passe par la plaque. Sur chaque courbe est indiqué le champ magnétique donné par les bobines pendant qu'elle a été prise. Enfin sur chaque figure est indiquée la différence de potentiel V_a entre le filament et la deuxième grille.

Pour $H = 0$ les courbes se composent de deux parties : une partie rectiligne et une partie qui peut être approximativement rectiligne et parallèle

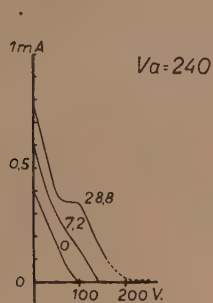


Fig. 1.

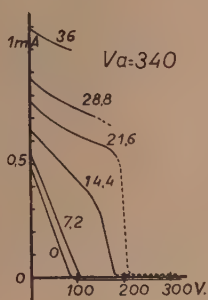


Fig. 2.

à l'axe des abscisses (fig. 1, 2, 3) ou bien présente pour les grandes valeurs de V_a une courbure accentuée (fig. 4).

Le calcul montre que la portion rectiligne correspond à des électrons de

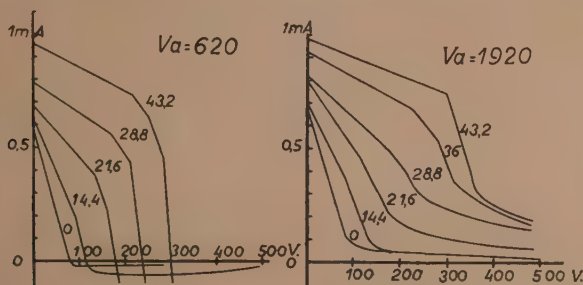


Fig. 3.

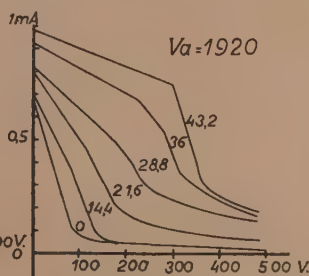


Fig. 4.

vitesse constante. On peut trouver leur nombre par centimètre cube par la formule

$$N_0 = \frac{4 i_0}{s.e. \sqrt{2 \frac{e}{m} V_0}} = \frac{4 i_0}{s.e.v.},$$

dans laquelle S est la surface de la plaque, e la charge électrique de l'électron et v la vitesse.

Sur les figures 1, 2 et 3, V_0 représente la différence de potentiel grille-plaque au moment où la portion rectiligne coupe la portion horizontale : i_0 le courant de plaque pour $v = 0$.

Les électrons accélérés par les deux grilles qui ont perdu seulement une partie de leur vitesse donnent les parties non rectilignes des courbes. Pour des grandes valeurs de V_a et pour des pressions très faibles dans le tube (*fig. 4*), ces électrons donnent une portion importante du courant qui passe par la plaque.

Pour $H > 10$ gauss les portions rectilignes se divisent en plusieurs tronçons rectilignes. Ceci nous indique qu'il y a dans le tube plusieurs catégories d'électrons à vitesse constante. Dans la figure 1, courbe $H = 28,8$ gauss, on peut voir deux groupes d'électrons complètement séparés. La portion rectiligne supérieure est due à des électrons dont la vitesse correspond à 66 volts et qui se meuvent dans toutes les directions. La portion rectiligne inférieure est due à des électrons qui correspondent à 170 volts et dont les vitesses sont comprises dans un cône de $39,40^\circ$ d'ouverture, dont l'axe est parallèle aux lignes de forces magnétiques.

Une analyse plus complète sera donnée ailleurs.

SPECTROSCOPIE. — Recherche des métaux alcalins dans les eaux naturelles.

Note de M. **ROBERT BOSSUET**.

J'ai continué la recherche des métaux alcalins ⁽¹⁾ dans une nouvelle série d'eaux minérales.

La volatilisation des traces de métaux alcalins rares dans la flamme oxyacétylénique a toujours lieu en présence de sels de potassium et de sodium. On utilise la propriété de ces sels d'exalter la sensibilité du rubidium ⁽²⁾ et du césium ⁽³⁾, qui ont pu être ainsi décelés à l'état de traces très faibles dans certaines eaux minérales. Les résultats obtenus sur des prises maxima de 1000 cm^3 sont consignés dans les tableaux suivants :

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 131.

⁽²⁾ GOOCH and PHINNEY, *Am. J. Sc.*, 3^e série, 44, 1892, p. 392.

⁽³⁾ R. BOSSUET, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1094. Pour un même poids de Rb — Cs, les volumes limites (ou de disparition des raies ultimes du Rb — Cs) des liqueurs synthétiques varient de 1 à 20 environ selon leur teneur en KCl — NaCl.

I. SOURCES DANS LESQUELLES ONT ÉTÉ DÉCELÉS LES CINQ MÉTAUX ALCALINS.

Le Plateau Central (Sources en relation avec les terrains volcaniques et des terrains divers) :

Eaux bicarbonatées sodiques, mixtes, chlorobicarbonatées. — Abrest (Allier), Source du Dôme (66°), Source Les Lys, Source Cornélie; Bellerive (Allier), Source Boussanges; Hauterive (Allier); Cusset (Allier); Montbrison (Loire), Source des Romains; Châteauneuf (Puy-de-Dôme), Source du Pavillon; Chaudesaigues (Cantal), Source Moulin-du-Ban (72°); La Chaldette (Lozère); Saint-Sauveur-de-Montagut (Ardèche), Source Dupré; Saint-Laurent-les-Bains (Ardèche); Sauxillanges (Puy-de-Dôme), Source La Réveille; Le Pestrin (Ardèche), Source Pauline, Source Ventadour; Châteldon (Puy-de-Dôme), Source Sergentale; Renaison (Loire), Source Chanteret; Sail-les-Bains (Loire), Source du Hamel, Source des Romains; Sainte-Marguerite-les-Bains (Puy-de-Dôme), Source Brissac. Source Héron, Source La Chapelle; Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme), Source Saint-Alyre, Source Sainte-Claire; Saint-Honoré (Nièvre), Source des Romains, Source de la Crevasse; Coren (Cantal), Source Font-de-Vie; Bagnols (Lozère), Grande-Source (45°).

Eau sulfatée sodique. — Decize (Nièvre), Saint-Aré (Source Gallo-Romaine).

Les Alpes (Sources en relation avec les terrains triasiques) :

Eaux chlorurées sodiques, chlorosulfatées calciques. — Salins-de-Moutiers (Savoie); l'Échaillon (Savoie), Source Thermale (40°); Gréoux (Basses-Alpes), Source Gravier; Propiac (Drôme), Source Salée; Pontamafrey (Savoie); Lamotte-les-Bains (Isère), Source du Puits, Source de Madame; La Léchère (Savoie), Source Radiana; Plan-de-Phazy (Hautes-Alpes); Le Monetier-de-Briançon (Hautes-Alpes); Digne (Basses-Alpes), Source Les Vertus, Source les Étuves (42°).

Le Jura (Sources en relation avec les terrains triasiques) :

Eaux chlorurées sodiques. — La Mouillère-Besançon (Doubs), Eaux-mères; Lons-le-Saulnier (Jura), Eaux-mères.

Les Vosges (Sources en relation avec les terrains cristallins. Sources bicarbonatées. Sources triasiques) :

Eaux sulfatées sodiques. — Fontaines-Chaudes (Vosges); La Chaudeau (Vosges); Chaudes-Fontaines (Vosges), Source du Reherrey; Bains (Vosges), Source Saint-Colomban.

Eaux bicarbonatées. — Soultzmatt (Haut-Rhin), Source Nessel; Soultzbach (Bas-Rhin), Source Gonzenbach.

Eaux chlorurées sodiques. — Niederbronn (Bas-Rhin), Source Romaine; Morsbronn (Bas-Rhin); Châtenois (Bas-Rhin); Soultz-les-Bains (Bas-Rhin); Sierck (Moselle), Source Saint-Gérôme; Moyeuvre (Moselle), Source Pérotin; Pechelbronn (Bas-Rhin), Source Thermale (65°).

Les Pyrénées :

Eau chlorurée sodique. — Beaucens (Hautes-Pyrénées), Source Hount-Salado.

Le Languedoc :

Eau chlorurée sodique. — Balaruc (Hérault), Source Romaine (48°).

La Plaine :

Eaux chlorurées sodiques. — Amiens (Somme), Forage Cosserat; Abzac (Charente), Source Salée; Les Moutiers-les-Mauxfaits (Vendée), Fontaine Salée.

II. — SOURCES DANS LESQUELLES ONT ÉTÉ DÉCELÉS LES MÉTAUX ALCALINS
A L'EXCLUSION DU CÆSIUM ($Cs < 10^{-3}$ mg par litre).

Martigny, Saint-Vallier (Source Valère); Remoncourt, Norroy-sur-Vair, Hagecourt (Vosges); Pougues (Nièvre), Source Saint-Léger, Source Alice, Source Saint-Léon; Condillac (Drôme) (500^{cm³}); Sondage de Montrond (Loire), Source Geyser n° 4 (500^{cm³}); Aix-les-Bains ⁽¹⁾ (Savoie), Source Saint-Simon, Source Deux-Reines; Barbotan (Gers); Saint-Boës (Basses-Pyrénées); Cransac (Aveyron) (500^{cm³}); Feneyrols (Tarn-et-Garonne); Rennes (Aude) (500^{cm³}); Aulus (Ariège) (500^{cm³}); Montmirail (Vaucluse), Source Sulfureuse; Bilazais (Deux-Sèvres); Eaux de marais; Eaux d'étangs; Eaux de tourbières.

Certaines eaux, caractérisées par la prédominance du bicarbonate de calcium [Pougues ⁽²⁾, Condillac], ne contiennent pas de cæsium. La source artésienne de Montrond (bicarbonatée sodique), dont la teneur en chlorures de potassium et de sodium est très faible, n'en renferme pas.

Les eaux sulfatées calciques des Vosges (Groupe de Contrexeville-Vittel-Martigny), qui ont acquis leur minéralisation dans l'étage dolomitique de la partie supérieure du Muschelkalk, sont très pauvres en chlorure de sodium et ne contiennent pas de cæsium. Les eaux *chlorurées sodiques*, minéralisées dans les marnes et les argiles salifères des terrains triasiques, en renferment des traces.

⁽¹⁾ Les eaux thermales d'Aix-les-Bains (Sources Soufre, Alun) contiennent de très faibles traces de Cs. Peu minéralisées (0², 3 environ), elles ne sont pas en relation avec les terrains triasiques.

⁽²⁾ Les eaux de Pougues s'appauvrissent en alcalis dans le calcaire à entroques bajocien et s'enrichissent en chaux en se mélangeant à des eaux superficielles (FRIEDEL, *Ann. d. M.*, 9^e série, 12, 1897, p. 589).

OPTIQUE. — *Sur la diffraction de la lumière par les ondes ultrasonores.*

Note ⁽¹⁾ de M. **RENÉ LUCAS**, transmise par M. Paul Langevin.

Depuis les premiers travaux signalant l'existence des phénomènes de diffraction de la lumière par les ultrasons ⁽²⁾ diverses théories ont été proposées pour l'évaluation quantitative des intensités lumineuses diffractées dans les différents ordres spectraux ⁽³⁾.

C. V. Raman et N. S. Nagendra Nath ⁽⁴⁾ développent une théorie séduisante par sa simplicité. Si un faisceau d'ondes lumineuses planes traverse un milieu liquide soumis aux ondes ultrasonores, les auteurs admettent que les diverses portions des ondes lumineuses conservent leur valeur d'amplitude mais présentent des changements relatifs de phase créés par la traversée d'un milieu dont l'indice de réfraction varie périodiquement sous l'action des ondes élastiques. Les changements de phase sont calculés en admettant que les rayons lumineux restent rectilignes. Dans ces conditions l'application du principe de Fresnel permet d'évaluer les intensités lumineuses diffractées à partir du plan de sortie du milieu soumis aux ultrasons.

Dans cette théorie, l'amplitude lumineuse est supposée constante pour les divers points du plan de sortie, seule la phase est modifiée. Ce point de vue diffère sensiblement de celui que j'avais admis et suivant lequel il y avait simultanément changement relatif de phase des diverses portions des ondes lumineuses incidentes et modification de l'amplitude par suite des phénomènes de courbure des trajectoires lumineuses (phénomènes de mirage).

J'ai voulu soumettre au contrôle de l'expérience, de manière simple, l'hypothèse de base de la théorie de C. V. Raman et N. S. Nagendra Nath. Si l'on s'arrange pour que le chemin optique suivi par des trajectoires lumineuses (et évalué comme le font ces auteurs) soit le même en présence

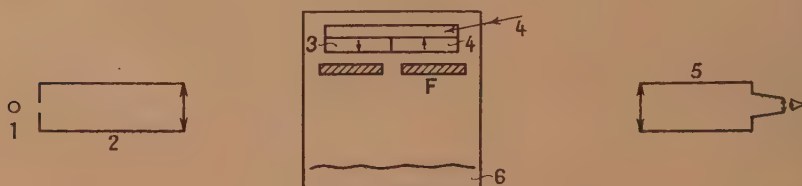
⁽¹⁾ Séance du 16 mars 1936.

⁽²⁾ R. LUCAS et P. BIQUARD, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 2132; P. DEBYE et F. W. SEARS, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 18, 1932, p. 409.

⁽³⁾ LÉON BRILLOUIN, *La diffraction de la lumière par les ultrasons*, Paris, 1933; R. LUCAS, *Comptes rendus*, 195, 1932, p. 1066.

⁽⁴⁾ *Proc. of Ind. Acad. Sc.*, 2, N. 4, 1935, p. 407; 3, N. 1, 1936, p. 75.

ou en l'absence d'ultrasons, les phénomènes de diffraction devraient disparaître. On peut réaliser cette condition en construisant un émetteur piézo-électrique constitué par deux lames de quartz de mêmes dimensions mais dont les axes électriques sont de directions opposées (les deux moitiés proviennent d'une même lame d'épaisseur uniforme). Les ondes élastiques émises par un tel dispositif sont d'amplitudes égales et de phases en opposition pour des points situés à la même distance des quartz. Pour des trajectoires lumineuses rectilignes parallèles au plan du biquartz le chemin optique dans la région soumise aux ultrasons est le même que si ceux-ci n'existaient pas ⁽¹⁾. L'expérience montre que les phénomènes de diffraction de la lumière ont dans ces conditions presque autant de netteté qu'avec un émetteur de quartz constitué par une lame de même dimension.



1, source de lumière; 2, collimateur; 3, émetteur à deux quartz; 4, chambre à air empêchant une émission par les faces postérieures; 5, lunette collimatrice réglée sur l'infini; 6, milieu absorbant de coton évitant les ondes stationnaires. Milieu utilisé : toluène, fréquence des ultrasons $N = 2.10^6$ et $0.66.10^6$. Puissance ultrasonore; fraction de watt par centimètre carré.

Si, au lieu d'utiliser la largeur totale du faisceau ultrasonore (5 cm), on diaphragme celui-ci à l'aide d'une fente mobile F assez étroite (4 mm par exemple) on constate en déplaçant cette fente dans son plan parallèlement à elle-même que la lumière diffractée passe par un minimum (non nul) lorsque la fente définit deux portions de faisceau d'égales largeurs.

En résumé, l'ordre d'approximation de la théorie de MM. C. V. Raman et N. S. Nagendra Nath, qui serait peut-être admissible si l'on avait des faisceaux ultrasonores de très faible largeur, cesse d'être valable dans les conditions expérimentales usuelles. Les seules théories qui tiennent compte de tous les éléments du problème sont ou celle de Léon Brillouin, ou celle que j'ai proposée.

⁽¹⁾ En considérant la vitesse du son comme négligeable vis-à-vis de celle de la lumière.

FLUORESCENCE. — *Applications de la théorie de la cohérence des vibrations.*

Note de M. PAUL SOLEILLET, transmise par M. Pierre Weiss.

M. A. Kastler ⁽¹⁾ a obtenu, par de remarquables expériences, la confirmation de ses calculs du taux de polarisation des radiations $\lambda = 4046 \text{ \AA}$, $\lambda = 4358 \text{ \AA}$, $\lambda = 5461 \text{ \AA}$ émises après excitation par échelons de la vapeur pure de mercure, d'abord par $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ et ensuite par $\lambda = 4358 \text{ \AA}$.

Les cas étudiés par M. A. Kastler sont tels que les deux vibrations excitatrices possèdent un axe commun de symétrie. Les calculs se ramènent alors à la composition de vibrations élémentaires toutes incohérentes. Il n'en serait pas de même, si cette symétrie commune des radiations excitatrices n'existait pas. C'est le cas que M. A. Kastler se propose d'étudier expérimentalement, d'une excitation par des radiations polarisées chacune rectilignement mais à angle droit l'une de l'autre. M. Weisskopf ⁽²⁾ a montré que pour les isotopes pairs du mercure on pouvait admettre la symétrie du résultat par rapport à un axe perpendiculaire aux deux vibrations excitatrices et qu'on était ramené alors aux cas précédents. Le calcul général pour tous les isotopes peut être effectué si l'on fait intervenir la cohérence des vibrations élémentaires à composer, comme cela a été montré dans un travail antérieur de l'auteur ⁽³⁾.

Si la radiation 2537 vibre suivant l'axe Ox , la radiation 4358 suivant l'axe Oy , les composantes suivant Ox , Oy et Oz , L_1 , L_2 et L_3 des radiations émises sont données par

$$L_1 = K_2, \quad L_2 = K_3, \quad L_3 = K_4 + K_5 - K_6,$$

les K_i étant les onze quantités qui définissent complètement une fluorescence excitée par échelons.

Ces quantités ont été calculées pour chacune des radiations 4046, 4358, 5461 d'abord en supposant l'absence de structure hyperfine (isotopes pairs) et ensuite en tenant compte des isotopes impairs, les raies d'excitation étant supposées larges (broad line excitation).

Les résultats sont les suivants :

⁽¹⁾ *Thèse de doctorat*, Paris, janvier 1936.

⁽²⁾ Lettre de M. Kastler à l'auteur.

⁽³⁾ *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 945, et *Journal de Physique*, 7, 1936, p. 118.

		K_1	K_2	K_3	K_4	K_5	K_6
Sans isotopes impairs	4046.....	0	0	0	0	10	0
	4358.....	0	5	5	0	0	0
	5461.....	0	3	3	0	4	0
Avec isotopes impairs	4046.....	0,0268	0,0398	0,0220	0,0078	0,4169	0,0220
	4358.....	0,0220	0,2123	0,2212	0,0194	0,0359	0,0244
	5461.....	0,0239	0,1433	0,1415	0,0147	0,1883	0,0234

		K_1	K_2	K_3	K_{10}	K_{11}
Sans isotopes impairs	4046.....	0	0	10	0	0
	4358.....	0	0	5	0	5
	5461.....	0	6	1	0	3
Avec isotopes impairs	4046.....	0,0036	0,0078	0,4336	0,0351	0,0351
	4358.....	0,0057	0,0238	0,2278	0,0214	0,2260
	5461.....	0,0238	0,2628	0,0553	0,0080	0,1506

On voit que, en négligeant les isotopes impairs, $K_2 = K_3$ et par suite $L_1 = L_2$. La symétrie par rapport à Oz est réalisée. Au contraire, en tenant compte des isotopes impairs $K_2 \neq K_3$, $L_1 \neq L_2$. La symétrie par rapport à Oz n'est pas générale et la méthode de calcul basée sur elle ne conduit qu'à une moyenne.

Les coefficients K_i donnés dans le tableau permettent le calcul dans des cas quelconques d'excitation. Dans ceux étudiés par M. Kastler les résultats sont en parfait accord.

Une autre application du calcul de la composition des vibrations élémentaires cohérentes consiste en l'obtention de la courbe théorique de la dépolarisation en fonction d'un champ magnétique dans la direction de l'observation. Dans le cas étudié par M. Kastler (excitation par des radiations naturelles) et en négligeant les isotopes impairs, les formules pour les radiations 4046 et 4358 sont

$$-P = \frac{1}{1+y^2} \frac{1+45y^2}{1+100y^2}, \quad P' = \frac{1}{1+y^2} \frac{1+45y^2}{1+150y^2}$$

avec $y = 0,283 H$.

Ces courbes s'éloignent assez de la courbe R de M. Kastler dans la portion médiane et se rapprochent sensiblement plus des points expérimentaux.

RADIOACTIVITÉ. — *Sur le spectre continu β du RaC''*. Note de MM. LADISLAS GOLDSTEIN et MARCEL LECOIN, présentée par M. Jean Perrin.

Nous avons cherché à préparer le RaC'' aussi pur que possible en quantité suffisante pour étudier son spectre continu β au moyen de l'appareil de Wilson, suivant la méthode indiquée par l'un de nous ⁽¹⁾.

Le RaC'' résulte de la désintégration α du RaC. Les différents auteurs qui ont étudié ce corps ont constaté que, par recul direct dans le vide, on observait une importante projection de RaC masquant la présence du RaC''. En opérant par activation à l'aide d'un champ électrique dans l'air, à partir de sources de RaC d'intensité variant entre 2 et 10 millicuries, ils ont observé une décroissance initiale correspondant à une période de 1,3 minute, la contamination en RaC restant importante.

Wertenstein, Danysz et Zywn ⁽²⁾ ont signalé que le bombardement de l'azote par les rayons α du RaC' donnent naissance au radio élément synthétique R₀F. Ce corps, obtenu en quantité relativement importante à partir de sources de RaC, d'intensité comparable aux sources utilisées lors de la préparation de RaC'', se désintègre par émission de positons, sa période est de 1,2 minute, la période admise du RaC'' étant 1,3 minute. Nous avons pensé que l'existence de ce corps dans les préparations de RaC'' faites par activation dans l'air pouvait fausser la valeur de la proportion admise jusqu'à ce jour d'atomes de RaC se désintégrant en RaC''.

Les sources de RaC pur, que nous avons utilisées, étaient déposées électrolytiquement sur des surfaces de nickel parfaitement polies; l'intensité initiale variant de 10 à 100 millicuries.

Nous avons activé par recul direct dans le vide des surfaces de cellophane; le temps d'exposition variant suivant l'intensité de la source de RaC de 1 seconde à 5 minutes. La décroissance de l'activité des surfaces de cellophane suivie à l'aide d'un compteur à électrons, a confirmé l'existence d'un corps de période de 1,3 minute, l'intervalle séparant la fin de l'activation du commencement de la mesure étant supérieur à 45 secondes environ. Introduites dans la chambre de Wilson, les surfaces ainsi activées présentaient, 1 minute après la fin de l'activation, un nombre de rayons variant de 25 à 5 par détente. Suivant l'intensité initiale de la source, nous opérions de 2 à 4 détentes successives à des intervalles

⁽¹⁾ M. LECOIN, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1931.

⁽²⁾ *Nature*, 133, 1934, p. 564.

d'environ 45 secondes. Outre la décroissance constatée dans la chambre à détente, la même source en était retirée et suivie durant 3 à 5 minutes à l'aide d'un compteur à électrons. La disposition de la source dans la chambre permettait de distinguer les positons des électrons. Nous avons constaté ainsi la présence d'environ 1 positon sur 10 rayons β chaque fois que la formation du R_0F était possible lors de l'activation. En éliminant cette possibilité, la proportion des positons devenait inférieure à 1/100.

Le nombre des rayons photographiés ainsi est d'environ 650. Ils se répartissent en un spectre continu d'énergie moyenne $E = 4,7 \cdot 10^5$ eV, de limite supérieure d'énergie $E = 17 \cdot 10^5$ eV. 50 rayons α ont été photographiés au cours de ces détente, correspondant à un nombre égal de désintégrations β de RaC en RaC'. Si l'on admet que le temps d'efficacité de la chambre de Wilson est approximativement le même pour les rayons β que pour les rayons α , 8 pour 100 des rayons β photographiés appartiennent au RaC. Nous avons fait la correction relative à ce corps en utilisant le spectre continu publié par Gurney (1). Un certain nombre d'expériences, faites à partir de sources de RaC pur de 3 millicuries, avec des temps d'activation de 5 à 6 minutes environ, dans des conditions géométriques bien définies, permettent de calculer approximativement la valeur de la proportion d'atomes de RaC se désintégrant en RaC', à partir du nombre de rayons photographiés au cours d'une détente pour une source considérée. Ce nombre est d'environ 10^{-4} .

D'autre part, en admettant que le RaC se désintègre suivant le schéma



sachant que la limite supérieure d'énergie pour les désintégrations β du RaC est de $3,0 \cdot 10^6$ eV, que l'énergie du rayonnement α émis par le RaC' est de $7,6 \cdot 10^6$ eV et que l'énergie du rayonnement α du RaC est de $5,5 \cdot 10^6$ eV, il résulte de notre travail que la différence entre les bilans énergétiques RaC, RaC', RaD et RaC, RaC'', RaD est de $3,4 \cdot 10^6$ eV. On ne connaît pas jusqu'à présent de quantum γ émis par le dépôt actif du radium, d'énergie comparable. Il faudrait donc admettre qu'il y ait au moins deux quantas d'énergie totale d'environ $3,4 \cdot 10^6$ eV émis lors de chaque désintégration du RaC''.

(1) *Proc. Roy. Soc.*, 109, 1925, p. 540.

CHIMIE PHYSIQUE. — *La constitution des sols d'oxyde de fer*. Note de MM. WILFRIED HELLER, OTTO KRATKY et HANS NOWOTNY, présentée par M. Aimé Cotton.

Cette étude (dont les résultats complets seront publiés ailleurs) a été faite par les méthodes magnétooptique et röntgenographique combinées. Pour différentes raisons l'emploi simultané de ces deux méthodes présente des avantages particuliers.

Pour les observations röntgenographiques, nous avons rempli avec les sols des capillaires en verre très mince. Les résultats obtenus sont d'accord avec l'idée que nous avions *a priori* : on peut se tromper sur la nature de la phase dispersée, si les recherches ont porté sur des précipités ou sur des sédiments séparés de leur milieu dispersif primitif.

1. *Les composés colloïdaux possibles*. — Nous avons étudié plus de 40 sols de caractères très variés et qui contenaient du chlore. Ils étaient préparés à partir de FeCl_3 , soit par hydrolyse lente, soit par simple dialyse, soit d'après le procédé de Graham, soit enfin par peptisation d'un précipité par l'acide chlorhydrique. Dans tous ces cas nous avons seulement trouvé et identifié les composés colloïdaux : FeOCl ⁽¹⁾, $\beta\text{-FeOOH}$, $\alpha\text{-FeOOH}$. Le premier corps est identique à celui étudié récemment par H. Goldsztaub ⁽²⁾, le deuxième composé est pareil à l'oxyde indiqué entre temps par W. O. Milligan et H. B. Weiser ⁽³⁾. Ces trois composés se sont très souvent présentés sous forme de minces tablettes (facteur de forme $\approx 10 : 1$). Dans les sols préparés à partir de FeBr_3 , $\text{Fe}(\text{CNS})_3$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ et de six composés organiques différents nous n'avons jusqu'à présent, trouvé que $\alpha\text{-FeOOH}$. Il faut excepter un seul sol (peptisation à l'acide propionique) qui contenait les cristaux d'un corps nouveau non encore identifié. Enfin, les sols préparés à chaud ou suffisamment chauffés, pouvaient encore renfermer $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. En somme, il convient d'abandonner des formules compliquées qu'on trouve encore dans la bibliographie des sols d'oxyde de fer.

(¹) Le diagramme de chlorure basique présumé de J. Boehm (*Z. anorg. allg. Chem.*, 149, 1925, p. 213) représente $\beta\text{-FeOOH}$.

(²) *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 667.

(³) *Journ. Americ. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 238.

2. *Transformations spontanées des composés.* — FeOCl et $\beta\text{—FeOOH}$ ne sont que des composés intermédiaires. On observe avec le temps, l'évolution suivante dans les sols :



Préparation des sols.	Observations magnétooptiques.	Observations röntgenographiques.	
1928.	1929.	1933.	1936.
1° Sol de Graham dialysé 0,635 % Fe, 0,276 % Cl, pH = 1,372.	100 % ($\text{FeOCl} + \beta\text{—FeOOH}$) aucune trace de $\alpha\text{—FeOOH}$.	$\approx 90\%$ FeOCl $\approx 10\%$ $\beta\text{—FeOOH}$ tr. de goëthite (?)	0 % FeOCl $\approx 100\%$ $\beta\text{—FeOOH}$ tr. de goëthite.
2° Précipité peptisé par l'acide chlorhydrique, dialysé pendant 5 jours 0,275 % Fe, 0,107 % Cl.	Quantité dominante de compo- sés étrangers à la goëthite; présence de $\alpha\text{—FeOOH}$.	0 % FeOCl $\approx 70\%$ $\beta\text{—FeOOH}$ $\approx 30\%$ $\alpha\text{—FeOOH}$	0 % FeOCl $\approx 0\%$ $\beta\text{—FeOOH}$ $\approx 100\%$ $\alpha\text{—FeOOH}$

La durée de vie de FeOCl était au maximum de 5 à 8 ans, celle du $\beta\text{—FeOOH}$ peut varier entre quelques mois et plus de 25 ans (¹). La formation finale de $\alpha\text{—FeOOH}$ s'annonce par l'apparition intermédiaire d'un diagramme d'interférences très diffuses et incomplètes, même si le $\beta\text{—FeOOH}$ précédent donnait des interférences très nettes et étroites. On ne sait pas encore s'il s'agit là d'une ténuité excessive des tablettes, d'un certain désordre initial du réseau ou même de la présence intermédiaire de $\gamma\text{—FeOOH}$.

3. *Mécanisme des transformations.* — Certains indices conduisent à admettre des métamorphoses intracristallines, d'autres favorisent plutôt l'hypothèse des distillations isothermes. Il se peut qu'on a à faire de tous les deux. Des études en cours trancheront la question. En considérant les paramètres, la densité et la taille souvent semblable des composés on comprendrait une métamorphose :

Composé.	a.	b.	c.	Densité.
FeOCl	3,75	7,95	3,3	3,60
(FeOOH virtuel à paramètres égaux				2,98)
$\beta\text{—FeOOH}$	5,28	10,24	3,34	3,25
$\alpha\text{—FeOOH}$	4,60	10,01	3,04	4,17

Il s'agirait donc après l'échange théoriquement possible



(¹) La non-existence apparente de $\beta\text{—FeOOH}$ sous forme de minéral pourrait s'expliquer ainsi par son caractère de composé intermédiaire.

d'un rapprochement quantique des éléments des cristaux. L'existence d'une distillation isotherme d'autre part pourrait s'indiquer par la forte différence de grosseur que peuvent présenter plusieurs composés présents dans un sol en même temps.

Dans les mélanges $\text{FeOCl} + \beta - \text{FeOOH}$ et $\beta - \text{FeOOH} + \alpha - \text{FeOOH}$ les cristaux de $\beta - \text{FeOOH}$ étaient de préférence les plus petits. La composition de ces sols mixtes varie du haut en bas. Il y a là une possibilité pour changer la composition chimique d'un sol par coagulation partielle.

4. *Cinétique des transformations.* — La vitesse des transformations peut varier beaucoup. On observe qu'en descendant des sols non dialysés à leurs parties de plus en plus dialysées, on parcourt, pour un même vieillissement des systèmes, la suite



Dans les sols obtenus par hydrolyse lente et non dialysés, mais à concentration initiale en FeCl^3 comprise entre 120 μmol et 10 μmol , on observe, également après des temps pareils (en fait 2 et 5 ans) et en descendant vers les faibles concentration, la suite



Ces gradations des vitesses seront expliquées ailleurs.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude des complexes plombiques des oxyacides.* Note de M. HENRY PARISSELLE, présentée par M. Aimé Cotton.

Des recherches sur les complexes plumbotartriques ont été faites par Kahlenberg ⁽³⁾ mais les conclusions en sont peu nettes. Nous nous sommes proposé dans ce travail d'étudier les diverses variétés de tartrate de plomb, de rechercher par voie polarimétrique les complexes définis que donne ce sel avec les alcalis et de comparer ces résultats à ceux obtenus avec l'acide saccharique.

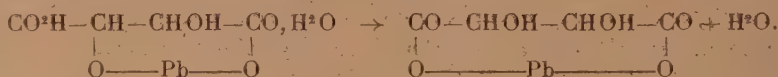
A. Lorsqu'on mélange des solutions étendues d'acide tartrique TH^2 et

(¹) Il s'agit ici des interférences diffusés et caractéristiques décrites plus haut.

(²) Il nous manque encore une série débutant par FeOCl .

(³) *Zeits. f. Phys. Chem.*, 17, 1895, p. 527.

d'azotate de plomb, il se forme très lentement de fines aiguilles d'un sel hydraté, TPb, H²O qui, ultérieurement, se transforment en une poudre cristalline anhydre. Ces deux variétés ont des propriétés chimiques différentes; alors que la variété anhydre est sans action sur la phtaléine, rougie par une trace de soude, la première la décolore; les aiguilles se dissolvent, du reste, plus aisément dans la soude. Il semble donc rationnel d'attribuer à ces deux variétés des formules de constitution différentes, la transformation constatée pouvant se traduire par la réaction



B. Lorsqu'on ajoute de la soude à un mélange équimoléculaire d'acide tartrique et de nitrate de plomb, le précipité formé se dissout dans un excès de soude, la proportion d'alcali nécessaire pour la redissolution variant, selon la concentration, de 3,3 à 3^{mol},5 de soude pour une de TH² et une de (NO³)² Pb.

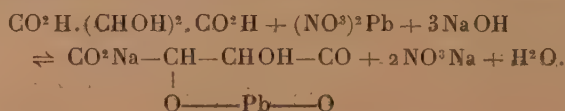
Dans le cas des solutions concentrées, la solution se gélifie presque immédiatement et, pour faire des mesures polarimétriques, on doit opérer en solution étendue.

Le complexe formé est fortement *lévogyre*, et cette formation est accompagnée d'un phénomène de *mutarotation* très net.

En continuant à ajouter de la soude, on obtient, si la solution est assez concentrée, un louche qui disparaît pour une proportion plus forte d'alcali (5^{mol},5 environ). En solution très étendue la liqueur reste limpide et on peut suivre les variations du pouvoir rotatoire en fonction de la quantité de soude ajoutée. La rotation passe par un maximum positif et redevient négative pour de très fortes proportions de soude.

L'étude systématique de l'influence de la dilution et des proportions des divers réactifs nous a conduit aux conclusions suivantes :

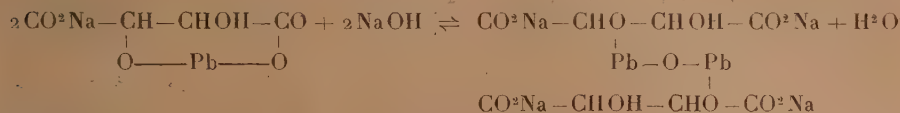
1^o Le complexe *lévogyre* initial est formé d'après la réaction



Si la solution exige plus de 3^{mol} de soude (d'autant plus que la solution est plus diluée), cela tient à l'hydrolyse du complexe formé;

2^o Un excès de soude donne le complexe *dextrogyre* tétrasodique par

une réaction également réversible



3° Un grand excès de soude, enfin, donne naissance à un complexe *lévogyre* hexasodique, la soude concentrée, en grand excès, salifiant les fonctions alcooliques.

Voici les résultats d'une série de mesures effectuées en ajoutant des proportions croissantes de soude normale à diverses solutions contenant initialement 2^{cm^3} de TH^2 et 2^{cm^3} de $(\text{NO}^3)_2\text{Pb}$ monomoléculaires :

NaOH (cm^3)	7	8	10	20	20 (4N)
H ² O (cm^3)	29	28	26	16	16
Rotation initiale (L = 2^{dm} , raie verte)	-1°, 93	0°	0°, 63	1°, 21 (max.)	-1°, 64
Raie indigo Hg	-4°, 25	-0°, 37	0°, 80	1°, 82 (max.)	-3°, 34

En solution plus concentrée, les rotations observées conduisent à des pouvoirs rotatoires supérieurs, l'hydrolyse étant moins forte, [mais la courbe ne peut être tracée en entier. Voici quelques résultats relatifs à des concentrations doubles des précédentes :

NaOH	7	8	10	9 (2N)	16 (4N)
H ² O	9	8	6	7	0
Rotation (L = 2, raie verte)	-5°	-0°, 40	(louche)	2°, 55 (max.)	-4°, 28

Nous avons pu, dans le cas des solutions fortement alcalines, employer la méthode des variations continues de Job et nous avons constaté que la courbe présentait un minimum très net pour des proportions équimoléculaires d'acide et de nitrate de plomb.

En remplaçant, dans les expériences précédentes, la soude par l'ammoniaque, on obtient des résultats nettement différents. La solubilisation du tartrate de plomb a encore lieu pour une proportion moléculaire d'ammoniaque voisine de $3^{\text{mol}}, 5$, mais la rotation reste négative et augmente en valeur absolue lorsqu'on augmente la proportion d'ammoniaque; le premier complexe lévogyre se forme encore, mais il subsiste en présence d'un excès de la base faible.

C. Pour voir si les résultats précédents se généralisaient dans le cas d'un oxyacide de valence supérieure, nous avons, M. Chirvani et moi, étendu ces recherches à l'acide saccharique. Nous avons pu conclure à l'existence d'un complexe lévogyre monopotassique et d'un complexe dextrogyre dipotassique, mais ici ces corps contiennent 2^{at} de plomb par

molécule d'acide; comme dans le cas de l'acide tartrique, ces complexes sont partiellement hydrolysés et la formation du premier s'accompagne d'un important phénomène de mutarotation.

Par contre deux différences notables sont à signaler : *a*, le complexe dextrogyre est très stable en milieu alcalin, un excès de base ne changeant plus le sens de la rotation; *b*, l'ammoniaque se comporte, ici, exactement comme les bases fortes.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Lois régissant l'accélération initiale de la combustion lente et le retard à l'inflammation spontanée des mélanges de pentane normal et d'oxygène. Application au phénomène de choc dans les moteurs.* Note de M. MARCEL PRETTRE.

Il a été montré ⁽¹⁾ que certains mélanges de pentane et d'oxygène portés à une température comprise entre 260 et 300° C., sous une pression de 150 à 760^{mm}, peuvent s'oxyder rapidement ou s'enflammer après une période d'induction très variable. Quand la teneur en pentane est comprise entre 10 ou 15 et 50 pour 100, on observe toujours que l'oxydation, dont la vitesse est nulle à l'instant initial, aboutit au temps τ , soit à l'inflammation, soit à une combustion pratiquement instantanée (pseudo-inflammation), soit à une réaction rapide. A température constante, ce temps τ varie avec la pression partielle P_c de combustible et la pression totale P_t des réactifs en accord avec l'expression

$$(1) \quad \tau \cdot P_c \cdot P_t^2 = \text{const.}$$

La valeur de cette constante diminue très rapidement quand la température s'élève de 260 à 280° C, plus lentement ensuite. Si τ est exprimé en secondes, P_c et P_t en millimètres de mercure, elle est de $1,40 \cdot 10^{10}$ à 260°, $2,2 \cdot 10^9$ à 270°, $1,7 \cdot 10^8$ à 280°, $4,9 \cdot 10^7$ à 290° et $2,2 \cdot 10^7$ à 300°. Aux températures plus élevées, les retards à l'inflammation deviennent trop faibles pour que leur mesure, avec l'appareil utilisé, permette le contrôle de la relation précédente.

Le domaine de validité de l'expression (1) s'étend vers les basses pressions et les faibles concentrations en pentane, quand augmente la température. Dès 280°, cette formule devient valable, aux pressions de 600 et 700^{mm}, même pour des mélanges titrant un léger excès de comburant.

(1) *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 954.

Durant le temps qui précède l'inflammation, la pseudo-inflammation ou la réaction rapide, la variation de pression Δp que provoque le début de combustion, satisfait en fonction du temps t , sauf pendant les tout premiers instants, à la relation approchée

$$(2) \quad \Delta p = k e^{\varphi t}.$$

Les pentes des droites obtenues en portant les logarithmes de Δp en fonction du temps, varient à température et pression constantes, comme la pression partielle P_c de carbure; à température et concentration en pentane constantes, elles varient comme la troisième puissance de la pression totale P_t . Il en résulte que

$$(3) \quad \varphi = k_1 P_c \cdot P_t^2,$$

et que l'inflammation ou la réaction rapide a lieu au temps τ , tel que

$$(4) \quad \varphi \tau = \text{const.}$$

Les relations (2) et (4) ont été prévues par Semenov (1) dans sa théorie des *réactions en chaînes ramifiées* et cet auteur (2) a prouvé leur validité dans une étude critique des résultats obtenus pour certaines transformations.

La loi du retard à l'inflammation peut être vérifiée par les mesures faites sous pression élevée sur les mélanges de pentane et d'air. Par la méthode de compression adiabatique, Tizard et Pye (3) ont obtenu l'inflammation spontanée à 295°C. avec un retard de 0,5 seconde pour le mélange titrant deux volumes pour cent de pentane. Abstraction faite de la pression partielle d'azote, le produit $\tau \cdot P_c \cdot P_t^2$ fourni par cette mesure est de $2,5 \cdot 10^7$, valeur assez en accord avec les résultats résumés ici.

Il faut du reste faire des réserves sur une extrapolation à des températures élevées des résultats ayant fourni l'expression (1). La constante de cette formule décroît fortement entre 260° et 280°C., parce que la pression minimum d'inflammation des mélanges de pentane et d'oxygène diminue alors beaucoup plus rapidement qu'aux températures inférieures et supérieures, comme le montrent les mesures Neumann et Estrovitch (4).

(1) *Zts. Phys. Chem.*, 11 B, 1931, p. 464; *Acta Physicochimica*, U. R. S. S., 1, 1934, p. 113.

(2) *Phys. Zts. Sowjetunion*, 1, 1932, p. 546 et 561.

(3) *Phil. Mag.*, 7^e série, 1, 1926, p. 1094.

(4) *Nature*, 133, 1934, p. 105.

Dès 290° et au-delà, cette pression limite ne diminue plus que lentement; il en est de même de la constante de la relation ⁽¹⁾, ce que confirment de nombreux résultats de Tizard et Pye. Il n'en demeure pas moins que l'influence considérable de la pression sur le retard à l'inflammation permet de prévoir que, vers 350° ou 400° C., le mélange théorique de pentane et d'air s'enflamme spontanément en quelques millièmes de seconde sous une pression d'une quinzaine d'atmosphères. Ce délai très bref est inférieur au temps de séjour du mélange carburé dans le cylindre d'un moteur. Le phénomène de *choc*, que provoque dans les moteurs à explosions un taux de compression trop élevé, doit être intimement lié à la rapidité d'apparition du phénomène explosif aux pressions élevées, dès que la température dépasse 350° C. environ.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Méthode simple pour apprécier le taux d'oxyde de carbone dans une atmosphère.* Note de MM. ANDRÉ KLING, MAURICE ROUILLY et MAURICE CLARAZ, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Dans les atmosphères où l'oxyde de carbone n'intervient qu'à des taux compris entre le $1/100000^{\circ}$ et le $1/1000^{\circ}$, la méthode dite *au sang*, telle qu'elle a été mise au point dans le laboratoire de l'un de nous, fournit des résultats très satisfaisants. Pour celles dans lesquelles ce taux s'élève et atteint l'ordre du $1/100^{\circ}$ ou du $1/10^{\circ}$, la méthode au chlorure cuivreux s'applique avec une suffisante précision. Mais, lorsqu'il s'agit de doser l'oxyde de carbone dans des atmosphères où il figure à des teneurs intermédiaires entre le $1/1000^{\circ}$ et le $1/100^{\circ}$, il n'existe guère de procédé à la fois simple et fidèle permettant d'effectuer ce dosage.

C'est dans le but de combler cette lacune que nous proposons de doser l'oxyde de carbone en l'oxydant, dans des conditions bien définies, au moyen de l'hopcalite, et d'apprécier ensuite la quantité de CO_2 résultant de cette oxydation, en utilisant la méthode colorimétrique décrite récemment par deux d'entre nous ⁽¹⁾.

On sait que l'hopcalite, mise au contact de mélanges d'air et d'oxyde de carbone, oxyde ce dernier, même lorsqu'il ne se trouve dans ces mélanges qu'à des concentrations extrêmement faibles (de l'ordre du $1/100000^{\circ}$). Mais l'hopcalite n'agit pas seulement comme activateur d'oxydation, elle

⁽¹⁾ A. KLING et M. ROUILLY, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 318.

fixe également, par adsorption, une certaine fraction du CO^2 produit. Cette fraction est variable suivant les valeurs respectives des masses de gaz et d'hopcalite mises en présence, suivant l'âge de cette dernière, le temps durant lequel elle a été utilisée, la température à laquelle on la fait agir, etc. Si, en particulier, utilisant une hopcalite fraîchement préparée, on la soumet, durant un temps suffisant, à l'action d'un courant d'air contenant du CO, on constate que, tout d'abord, elle fixe CO^2 puis, peu à peu, par suite de son vieillissement, on voit diminuer sa capacité de rétention vis-à-vis de ce dernier. A dater de ce moment elle se met à dégager des quantités progressivement croissantes d'acide carbonique, dans des proportions qui, au bout d'un temps suffisant, peuvent atteindre et même dépasser les quantités de CO^2 résultant de l'oxydation du CO que l'on se propose de doser.

Soumise, durant quelques minutes, à une température de 240° , dans un courant d'air exempt de CO^2 , une hopcalite fatiguée reprend ses propriétés primitives.

Toutes choses égales d'ailleurs, les diverses variétés commerciales d'hopcalite sur lesquelles nous avons opéré, amenées à un même degré de granulation, possédaient des pouvoirs catalytiques sensiblement égaux vis-à-vis des mélanges d'air et de CO utilisés pour nos dosages, lorsqu'on les faisait réagir sur ces mélanges, après régénération des hopcalites à 240° .

Afin de nous mettre, dans l'application de notre méthode, à l'abri des perturbations qu'aurait pu introduire l'intervention de masses variables d'hopcalite à des états de vétusté également variables, nous avons utilisé le catalyseur sous forme de crayons constitués par des tubes de verre de 10^{cm} de long et de 4 à 5^{mm} de diamètre, dans lesquels nous avons tassé légèrement 2 $^{\text{g}}$ d'hopcalite, répartis sur une longueur de 5 à 6^{cm} . Avec un lot d'hopcalite, nous avons préparé un assez grand nombre de ces crayons dont chacun ne nous a servi que pour une seule opération, mais qui a pu ultérieurement être régénéré.

A travers la masse constante d'hopcalite de ce crayon, maintenue à la température ambiante, nous faisons passer les atmosphères dans lesquelles nous voulons doser le CO mais, avant de l'admettre au contact du catalyseur, nous dirigeons le courant gazeux dans un barboteur contenant une solution de NaOH, puis dans un tube en U dont la première branche était garnie de pastilles de KOH et la seconde de fragments de chaux vive, afin de retenir CO^2 et vapeur d'eau. Au sortir du crayon d'hopcalite, les gaz se rendent dans le barboteur contenant les 5^{cm^3} de la solution de NaOH

N/1000, colorée par la phtaléine. L'appréciation du taux de CO du mélange gazeux est effectuée en mesurant le volume de ce mélange qu'il a fallu faire passer dans le barboteur pour provoquer le virage de la phtaléine.

Afin de tarer notre appareil, nous avons opéré sur une série d'atmosphères contenant CO à des taux variables, compris entre le 1/100° et les 5/10000° (1). A l'aide des résultats obtenus nous avons tracé une courbe, grâce à laquelle il nous a été ensuite possible de remonter de la mesure d'un volume d'air ayant provoqué le virage de la phtaléine à la proportion de CO contenu dans cet air.

Cette méthode permet de reconnaître rapidement si, dans une atmosphère confinée, par exemple dans celle d'un abri, il se produit, à un moment quelconque, des émanations d'oxyde de carbone et d'en apprécier le taux dès que celui-ci atteint une valeur égale ou supérieure à celle du 1/2000° en volume.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les bleus de molybdène.*

Note de M. VICTOR AUGER, présentée par M. Georges Urbain.

Le point de départ de ce travail a été l'étude de la solution du bleu de molybdène dans l'acide sulfurique concentré. G. Denigès (2) a donné au produit inconnu qu'elle contient le nom de bleu de molybdène instable, parce qu'il se décolore par dilution.

I. La solution sulfurique bleue n'est certainement pas un bleu de molybdène simple $\text{Mo}^2\text{O}^5(\text{MoO}^3)^n$, car sa coloration est très différente de la solution aqueuse du bleu de Berzélius. C'est à tort que R. Zinzadzé (3) et R. Lautié (4) ont cru, par épuisement avec l'alcool butylique, en retirer le colorant bleu primitif.

II. C'est seulement lorsqu'on prend comme point de départ des solutions sulfuriques bleues très riches en acide, que le phénomène de décoloration se produit par dilution.

Une solution de MoO^3 , en SO^4H^2 , dans la proportion de 1 à 2, par exemple, fournit par addition de sulfate de Mo^v une solution bleue qui,

(1) Au-dessous de cette teneur, nous avons été arrêtés par l'insuffisante sensibilité de la méthode que nous utilisons pour effectuer le dosage de CO^2 .

(2) *Ann. de Chim.*, 13, 1930, p. 499.

(3) *Bull. Soc. chim.*, 49, 1931, p. 874.

(4) *Thèse*, 1933, p. 186.

étendue d'eau, ne se décolore pas, mais dont la nuance vire du bleu violet au bleu vert. Il est vrai que lorsque le rapport est de 1 à 20 (Denigès), ou 1 à 35 (Zinzadze), la solution décolorée par l'eau peut être soumise à l'ébullition et même chauffée à 120°, sans qu'il y ait recoloration. On peut admettre que la solution contient à la fois, un sulfate de Mo^{V} du MoO^3 plus ou moins uni à SO^4H^2 , et enfin de l'acide sulfurique libre en forte proportion. On sait que, par addition d'ion phosphorique, elle donne naissance à l'acide phosphocéruléomolybdique de Denigès, mais en outre il m'a été facile de faire réapparaître un complexe bleu, par des procédés variés, parmi lesquels je citerai les suivants : addition d'alcalis, d'alcools, d'acétone, d'acide acétique. Le premier procédé semble tout simple; nous savons en effet que le mélange des solutions chlorhydrique ou sulfurique d'acide molybdique et de Mo^{V} peu chargées en acide fournit du bleu de molybdène; mais M. Guichard ⁽¹⁾ a constaté que ce complexe est décomposé par un excès de ClH ou de SO^4H^2 suffisamment concentrés. L'addition d'alcali, ramenant la solution à un taux faible d'acide libre, permet au bleu de se former.

L'action des alcools : méthylique, éthylique, butylique, et celle de l'acétone, peut être considérée comme due à un abaissement du taux d'ionisation de l'acide; cependant il semble que la réapparition du bleu doive être due à une autre cause, car les alcools réagissent à peine sur les solutions chlorhydriques, tandis que les solutions sulfuriques sont, à l'ébullition, très fortement recolorées. Il est plus difficile d'expliquer l'action de l'acide acétique; cependant nous verrons dans la suite, que celle-ci est liée à la formation d'hétéro-acide molybdo-acétique.

III. Quelle est la nature des bleus stables en solution acide, neutre ou légèrement ammoniacale, qui proviennent de la solution sulfurique instable? Un fait est dès maintenant acquis : ces bleus contiennent tous le groupe SO^4 fixé dans le complexe, comme l'est le groupe PO^4 dans l'acide phospho-céruléo-molybdique.

Les solutions bleues ne précipitent pas par addition de sel de baryum, et ce n'est qu'après qu'on les a oxydées que SO^4Ba apparaît. Il est facile de prouver que l'introduction du groupe SO^4 a lieu au moment de la formation du bleu, exactement comme cela se produit avec le complexe phosphorique : prenons une solution chlorhydrique assez riche en acide pour ne pas bleuir même à chaud; une partie de cette solution additionnée de Cl^2Ba , laisse

(¹) *Ann. Phy. et Chim.*, 7^e série, 23, 1901, p. 539.

précipiter tout l'ion SO^4 qu'elle contient; une autre partie, additionnée de sulfate alcalin en excès se colore au bain-marie, et le bleu formé, purifié par dissolution dans l'alcool butylique, contient le groupement SO^4 complexe.

L'étude des complexes sulfo-céruléo-molybdiques n'est pas suffisamment avancée pour nous permettre de les comparer aux produits analogues décrits par E. Péchard (¹), mais il est évident qu'ils appartiennent au même groupe. Nous ne décrirons aujourd'hui qu'un seul des complexes que nous avons obtenus, et qui se sépare en beaux cristaux bleus d'apparence rhombique, en mélangeant la solution sulfurique d'un bleu instable avec quatre fois son volume d'acide acétique. Il est soluble dans l'eau bouillante. Il a donné à l'analyse des chiffres correspondant à la formule brute



On a trouvé les rapports

$$\frac{\text{Mo}^1}{\text{Mo}^{v2}} = \frac{1}{2,25} \left(\text{théorie } \frac{1}{2} \right); \quad \frac{\text{SO}^3}{\text{Mo}} = \frac{1}{6,16} \left(\text{théorie } \frac{1}{6} \right).$$

et

$$\frac{\text{CH}^3 \text{CO}^2 \text{H}}{\text{MoO}^3} = \frac{1,02}{1} \left(\text{théorie } \frac{1}{1} \right).$$

CHIMIE MINÉRALE. — *Hydrolyse du sulfate basique de nickel.*

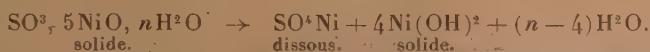
Note de M. GUY GIRE, présentée par M. Marcel Delépine.

Par action du magnésium sur les solutions de sulfate de nickel nous avons obtenu un sulfate basique insoluble répondant à la composition SO^3 , 5NiO , $n\text{H}^2\text{O}$. Nous avons montré (²) que la précipitation de ce sulfate, qui est très lente, s'accompagne d'un déplacement du métal d'autant plus abondant que la température de la solution est plus élevée. Pour avoir le sel basique pur, après dissolution du magnésium, on filtre puis on porte à l'ébullition la solution limpide exempte de métal. On obtient alors un dépôt abondant de sulfate basique pulvérulent. Les multiples analyses que nous avons faites de ce sel nous ont toutes conduit à la formule indiquée plus haut. Cependant la teneur en SO^3 est toujours très légèrement plus faible que le voudrait le rapport $\text{SO}^3/5\text{NiO}$. Cette différence est d'autant plus prononcée que le sel a été lavé plus longtemps.

(¹) *Comptes rendus*, 132, 1901, p. 628.

(²) *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1213.

Nous avons étudié cette action de l'eau sur le sulfate basique et avons pu constater qu'il se dissout des quantités à peu près équivalentes d'oxyde de nickel et d'anhydride SO^3 , avec formation d'hydrate $\text{Ni}(\text{OH})^2$ insoluble, suivant l'équation



Cette action, très lente à froid, plus rapide à chaud, conduit à un équilibre pour une concentration déterminée de nickel dans la solution. Elle est assez semblable à celle mise en évidence par E. Hayek ⁽¹⁾ pour le chlorure basique de zinc, ZnCl^2 , $\text{Zn}(\text{OH})^2$.

Nous avons déterminé cette concentration d'équilibre à la température de 50°, en agitant un excès de sulfate basique en présence de solutions de sulfate de nickel de plus en plus concentrées, comprises entre 0,01 et 0,2 d'atomes de nickel par litre. Il y a dissolution de sulfate jusqu'à environ 0^{atm},08 de nickel par litre. Pour des concentrations supérieures, il y a d'abord une légère diminution de la teneur en nickel, qui se rétablit bientôt à la concentration initiale. Ce dernier phénomène semble d'ordre purement physique et tiendrait à un manque d'homogénéité du liquide malgré l'agitation; les prises d'essais faites en égouttant le sel donnent en effet des résultats un peu forts.

Temps en jours.	Concentration des solutions en atomes de nickel par litre.				
	I.	II.	III.	IV.	V.
0.....	0,0097	0,0193	0,0483	0,0966	0,1938 (conc. init.)
4.....	0,0127	0,0222	0,0498	0,0952	0,1911
7.....	0,0157	0,0246	0,0508	0,0949	—
10.....	0,0187	0,0337	0,0544	0,0964	—
13.....	—	0,0491	0,0685	—	—
15.....	—	—	0,0709	—	—

La progression continue et régulière de la dissolution de sulfate de nickel pour les concentrations inférieures à 0^{at},08 de Ni par litre ne permet pas de supposer la formation de sels plus basiques que $\text{SO}^3, 5\text{NiO}$.

Le tableau suivant montre cette progression pour 1^e de sulfate basique contenant 1,25 millimolécule de SO^3 , en présence de 125^{cm} d'eau.

	Temps				
	en jours.	2.	4.	6.	12.
SO ⁴ Ni dissous en millimolécules	$t = 25^{\circ}$	0,190	0,212	0,240	0,370
	$t = 35^{\circ}$	0,227	0,285	0,364	0,606

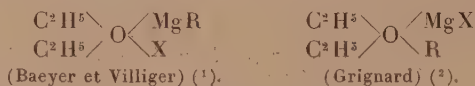
⁽¹⁾ Zeitschr. für anorg. Chem., 216, 1933, p. 315, et 219, 1934, p. 296.

Un gramme du même sel, maintenu à 25° mais dans une quantité d'eau plusieurs fois renouvelée, ne contient plus au bout du même temps que 0,017 SO³ pour 1 NiO.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la constitution des composés organomagnésiens mixtes.* Note de M. CLÉMENT DUVAL, présentée par M. Georges Urbain.

Les composés découverts par Grignard, auxquels on donne dans l'enseignement la formule simplifiée RMgX, ont, à l'heure actuelle, deux sortes de formules de constitution :

1° la formule simple ou dissymétrique (pour laquelle l'oxygène a eu sa valence portée de 2 à 4 sans le secours d'aucune expérience d'oxydation) qui donne les deux schémas du type oxonium :



2° la formule double ou symétrique X²Mg, R²Mg, 2(C²H⁵)²O, due à Jolibois (3) et qu'on peut écrire, comme l'a fait Terentieff (4), sous forme de complexe de Werner



Ces deux formules peuvent expliquer avec la même aisance les faits expérimentaux. Les résultats qui suivent, basés seulement sur l'expérience, confirment les travaux de Jolibois, s'accordent avec la formule complexe, tout en étant difficilement interprétables par la formule simple.

Les organomagnésiens sont des complexes. — Ils conduisent très bien le courant dans l'éther; ils ne se laissent pas arracher leur halogène par le sodium, à l'ébullition; ils perdent leur éther difficilement, sous pression réduite et au-dessus de 100°.

Une solution éthérée de bromure de phénylmagnésium est disposée, avec prudence, dans le tube à robinets déjà décrit (5), bien desséché, rempli d'azote et maintenu à 0° dans une atmosphère d'azote refroidi par la

(1) *Ber. d. chem. Ges.*, 35, 1902, p. 1201.

(2) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, 29, 1903, p. 944.

(3) *Comptes rendus*, 155, 1912, p. 213 et 353; 156, 1913, p. 172.

(4) *Z. anorg. Chem.*, 156, 1926, p. 79.

(5) CL. DUVAL, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 2175.

carboglaze (et non par la glace). Le diamètre intérieur des branches est 4^{mm}; la tension aux bornes a été maintenue à 110 puis à 140 volts; le courant est 17 mA. Les branches renferment une solution de chlorure de sodium dans l'alcool absolu. En une heure, on obtient du magnésium à la cathode et sans matière organique. Dans la branche anodique, après avoir ajouté une goutte d'eau, on décèle du magnésium, du brome, du benzène et de l'éther. Le benzène est recherché par la coloration violette donnée avec le cyanure de nickel ammoniacal. L'éther est trouvé par la réaction de Bougault ⁽¹⁾ ou par la réaction de l'acide perchromique, ou encore par l'essai au chlorure colbateur-sulfocyanure de potassium.

Remarquons déjà que le magnésien, donnant du magnésium dans chaque branche, renferme au moins deux atomes de ce métal par molécule. C'est donc un autocomplexe. On ne peut pas accuser le bromure de magnésium, éventuellement libre, de donner son métal à la cathode, car il n'est pas ionisé dans l'éther.

Si l'on recommence l'expérience, mais en disposant du réactif de Hahn (hydroxy-8 quinoléine) dans chaque branche, on observe la coloration jaune dans la branche cathodique seulement. On la trouvera, dans la suite, à l'anode, après hydrolyse. Ainsi, le magnésium cathodique est à l'état d'ion *libre* : le magnésium anodique est *dissimulé*.

Dans une troisième épreuve, le contenu de la branche anodique est soumis à un essai colorimétrique. Sur l'une des moitiés, on dose le magnésium et sur l'autre le brome. Le rapport Mg/Br s'est constamment montré égal à 1/2. On pourrait objecter que Jolibois a trouvé seulement du magnésium à la cathode, au cours de ses expériences. Cependant, ce savant a fait une électrolyse, c'est-à-dire une opération plus brutale que la mienne et qui ne comportait pas de pièges pour les anions et les cations. Il a saisi la fin d'un phénomène dont j'ai observé seulement le début. Le magnésium anodique, dans l'expérience de Jolibois, a été libéré de son ion complexe puis, il a changé d'électrode. Je rappelle que dans mes essais, les ions de la substance ne peuvent pas aller au contact des électrodes.

Le magnésium possède bien la coordinence 6; je l'ai établi dans le cas de la kainite, de la tachydrile, etc. On ne doit pas s'étonner non plus de trouver un groupement tel que C⁶H⁵ dans l'anion; il est en cela comparable aux amphotères tels que CN ou NO². Je n'ai dosé ni le benzène ni l'éther apparus à l'anode. C'est un problème possible à résoudre maintenant,

(¹) *Journ. Pharm. Chim.*, 6^e série, 18, 1903, 116.

mais l'opération est inutile, puisque ces deux corps sont transportés intégralement dans l'anion et que la composition centésimale du composé organomagnésien est bien connue.

En conclusion de cette Note, un composé organomagnésien renferme le groupement MgX^2 dans son anion, plus du magnésium qui va vers la cathode.

Il reste à montrer qu'il n'y a que deux atomes de métal par molécule. J'y suis arrivé en mesurant le poids moléculaire par la méthode cryoscopique dans le benzène, puis en prouvant qu'un magnésien est un électrolyte binaire, en solution étherée, à 0° .

CHIMIE ORGANIQUE. — *Oxydation de l'hydroquinone et de la chlorohydroquinone en présence de sulfite d'ammonium. Oxydation d'un acide hydroquinone-disulfonique en présence d'ammoniaque.* Note de M^{lle} YVONNE GARREAU, présentée par M. Georges Urbain.

Une solution ammoniacale d'hydroquinone, de sulfite d'ammonium et d'hydroxyde cuivrique absorbe l'oxygène de l'air et donne un produit de synthèse, sel diammonique d'un acide diaminoquinone-disulfonique que j'ai décrit précédemment ⁽¹⁾, $\text{C}^6\text{O}^2(\text{NH}^2)^2(\text{SO}^3\text{NH}^4)^2$.

Ce nom est provisoire, et dès maintenant, pour éviter des confusions, je le ferai précéder du préfixe α , en attendant qu'une étude en cours me permette de préciser la formule de constitution du composé auquel il se rapporte.

J'ai pu extraire des eaux mères une deuxième substance que j'appellerai β -diaminoquinone-disulfonatediammonique, dont la formule brute s'obtient en ajoutant $3\text{H}^2\text{O}$ à celle de l' α -diaminoquinone-disulfonatediammonique. Sur ces trois molécules d'eau, une seule est éliminée par chauffage prolongé à 120° . Les deux molécules d'eau restantes se conservent d'ailleurs aussi solidement fixées, quand on passe à l'acide correspondant, tandis que le sel monoammonique n'en contient qu'une seule. Tous ces corps, traités par une solution de potasse étendue, à chaud, donnent rapidement le même précipité cristallin de dioxyquinone-disulfonate de potassium, obtenu également par Joh. Pinnow ⁽²⁾ en oxydant une solution d'hydroquinone

⁽¹⁾ *Bull. Soc. Chim. fr.*, 5^e série, 1, 1934, p. 1563.

⁽²⁾ *Z. f. wiss. Phot. und Photoch.*, 27, 1930, p. 344-360.

et de sulfite de potassium par la liqueur cupro-potassique. Les α et β -diaminoquinone-disulfonate d'ammonium se forment encore simultanément par deux autres procédés :

1° Oxydation de la chlorohydroquinone dans les mêmes conditions que l'hydroquinone; l'élimination du chlore au cours de cette réaction mérite d'être remarquée; on le retrouve dans la solution à l'état d'ions Cl^- ;

2° Oxydation par un courant d'air d'une solution ammoniacale additionnée de $\text{Cu}(\text{OH})^2$ (sans SO^{3-}) d'un acide hydroquinone-disulfonique préparé lui-même par oxydation par l'air d'une solution ammoniacale d'hydroquinone et de sulfite d'ammonium [sans $\text{Cu}(\text{OH})^2$] (1).

Pour l'instant, je n'ai pu transformer les composés α en composés β , ou inversement, et les données expérimentales ne permettent guère d'approfondir leurs relations; on voit par ce qui précède qu'elles doivent être cependant assez étroites, les groupements sulfonés ayant les mêmes positions relatives.

La différence de 1^{mol} ou 2^{mol} d'eau entre les formules des composés α et β évoque la propriété bien connue que possède quelquefois la fonction aldéhydique ou cétonique de former des hydrates très stables (chloral, $\text{CCl}^3 - \text{COH} + \text{H}^2\text{O}$; acide mésoxalique, $\text{CO}^2\text{H} - \text{CO} - \text{CO}^2\text{H} + \text{H}^2\text{O}$). On retrouve cette propriété pour la fonction quinone dans l'acide dioxiquinone-disulfonique de Pinnow.

J'ai signalé (2) que des diaminoquinone-disulfonates de composés basiques d'intérêt biologique (acides aminés, alcaloïdes, etc.) se forment facilement en milieu acide à partir de l' α -diaminoquinone-disulfonate diammonique. Dans des conditions identiques, le sel monoammonique de l'acide β -diaminoquinone-disulfonique donne des précipités cristallisés avec quelques-uns seulement des 50 composés expérimentés; ce sont : la diiodotyrosine, la créatine, l'adénine, l'hypoxanthine, la guanine, la putrescine, la cadavérine, la β -phényléthylamine, la brucine, la strychnine.

β -diaminoquinone-disulfonate monoammoniaque



Prismes rouge sang, assez peu solubles dans l'eau froide, plus solubles à chaud, insolubles dans les autres solvants usuels. Ce produit, d'abord séché à l'air, puis porté à l'étuve à 120° pendant 26 heures, ne varie pas de poids.

(1) *Bull. Soc. Chim. fr.*, 5^e série, 1, 1934, p. 1569.

(2) *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 1515.

Analyse. — C % 21,59; H % 3,33; N % 12,31; S % 19,21 (calculé pour $C^6H^{11}O^6N^3S^2$: C % 21,60; H % 3,32; N % 12,61; S % 19,24).

Acide β -diaminoquinone-disulfonique $C^6O^2(NH^2)^2(SO^2H)^2, 2H^2O$. — On l'obtient en faisant cristalliser le sel monoammonique dans l'acide chlorhydrique à 4 pour 100.

Paillettes brun doré, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude, insolubles dans les autres solvants usuels. Ce produit, porté à l'étuve à 120°, ne perd pas d'eau.

Analyse. — C % 21,58; H % 3,08; N % 8,86; S % 19,0 (calculé pour $C^6H^{10}O^{10}N^2S^2$: C % 21,54; H % 3,01; N % 8,38; S % 19,19).

β -diaminoquinone-disulfonatediammonique $C^6O^2(NH^2)^2(SO^3NH^+)^2, 3H^2O$. — On dissout le sel monoammonique dans un excès d'ammoniaque; on le précipite par l'alcool ajouté goutte à goutte. Le produit est ensuite essoré, et séché dans un dessiccateur à potasse, puis à l'air.

Aiguilles microscopiques jaunes pâles $F=240^\circ$ déc., très solubles dans l'eau, même à froid, insolubles dans les solvants usuels.

Analyse. — C % 18,71; H % 4,66; N % 15,11; S % 16,93. (Calculé pour $C^6H^{18}O^{11}N^4S^2$: C % 18,63; H % 4,69; N % 14,50; S % 16,60.)

On voit que ce produit contient un léger excès d'ammoniac. Chauffé à 120°, il perd une molécule d'eau et devient alors très hygroscopique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude de l'oxydabilité réversible des composés organiques : sur le dihydroxyde du bis (p-bromophényl) diphénylrubène*. Note (1) de M. LÉON ENDERLIN, présentée par M. Marcel Delépine.

Parmi les termes intermédiaires d'oxydation des rubènes se trouvent les dérivés dihydroxylés $R(OH)^2$, qui présentent un intérêt spécial en raison de leurs relations particulièrement simples avec les rubènes d'une part et les autres termes d'oxydation d'autre part. On ne connaissait jusqu'à présent que deux de ces corps : le dihydroxydihydrotétraphénylrubène (2) et le dihydroxydihydro-bis (p-tolyl) diphénylrubène (3). J'ai réussi à en préparer un nouveau : le dihydroxydihydro-bis (p-bromophényl) diphénylrubène.

Préparation. — La manière la plus simple d'obtenir ce produit consiste dans l'oxydation classique au permanganate du bis-p-bromophényldiphénylrubène. A cet effet on agit 1^g de rubène, dissous dans 500^{cm³} de benzène, avec 500^{cm³} d'une solution aqueuse de permanganate de potassium à 1 pour 1000, légèrement acide, jusqu'à décoloration complète; l'opération

(1) Séance du 16 mars 1936.

(2) CHARLES DUFRAISSE et MARIUS BADOCHÉ, *Comptes rendus*, 193, 1931, p. 63.

(3) LÉON ENDERLIN, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 945.

peut demander plusieurs heures. Le produit est extrait par les méthodes habituelles et purifié par recristallisation dans le benzène. Le rendement atteint 80 pour 100.

Propriétés. — Le dihydroxydihydro bis (*p*-bromophényl) diphenyl-rubène se présente sous forme de longues aiguilles exemptes de solvant. Il correspond à la fixation de deux oxhydryles sur la molécule de rubène et répond donc à la formule $C^{42}H^{26}Br^2(OH)^2$. Les oxhydryles ont été caractérisés et dosés au moyen du réactif de Grignard; les déterminations ont donné 1,85 au lieu de 2.

Comme les deux autres dérivés dihydroxylés analogues déjà connus, il n'est pratiquement pas dissociable en ses constituants: rubène et oxygène; mais il peut être réduit quantitativement en rubène au moyen du fer et de l'acide acétique.

Il est très sensible aux agents de déshydratation. Sous l'influence de la chaleur seule, il se décompose déjà à 220°, avec perte d'une molécule d'eau pour se transformer en monoxyde

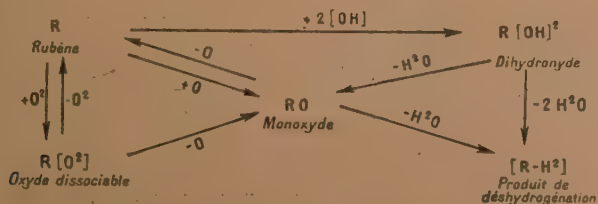


Par suite de cette facile décomposition il est impossible de prendre le point de fusion du produit; ce que l'on observe, c'est le point de décomposition, qui est instantané à partir de 230°.

Cette facile déshydratation se manifeste encore dans l'action de l'acide acétique et de l'acide sulfurique. L'acide acétique bouillant et l'acide sulfurique froid, lui enlèvent 2 molécules d'eau pour le transformer en un produit $C^{42}H^{24}Br^2$ moins riche en hydrogène que le rubène et caractérisé par une belle fluorescence violette

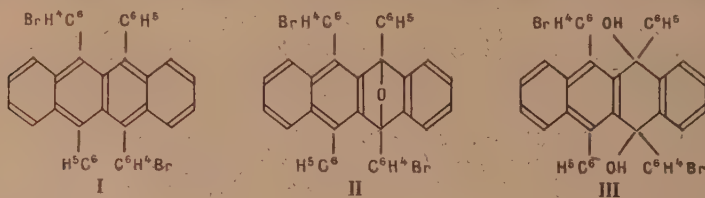


Constitution. — Toutes ces réactions d'oxydation et de réduction, dont on peut représenter celles qui ont été réalisées expérimentalement par le schéma suivant (où $R = C^{42}H^{26}Br^2$) :



permettent d'établir les relations du nouveau dérivé avec les autres oxydes de sa série et d'en déduire la constitution.

En effet, si nous adoptons pour le bis (*p*-bromophényl) diphénylrubène et son monoxyde les formules I et II, déjà établies⁽¹⁾, celle du dérivé dihydroxylé devra être de la forme III, dans laquelle les deux oxhydryles



sont placées en position 9. 10, ce qui permet de rendre compte facilement de toutes les transformations indiquées. C'est cette formule que je propose également pour tous les autres dihydroxyrubènes déjà connus.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrolyse ménagée des dérivés acétylés des sucres réducteurs*. Note de M. MARCEL FRÈREJACQUE, transmise par M. Richard Fosse.

Dans les dérivés complètement acétylés des oses réducteurs, le groupe OCOCH^3 fixé en 1 jouit d'une mobilité particulière : c'est ainsi que le β -pentacétylglucose, traité par une solution acétique d'acide bromhydrique, donne naissance à l'acétobromoglucose par substitution de 1^{er} de Br au radical OCOCH^3 fixé en 1.

La labilité de ce groupe OCOCH^3 nous a conduit à penser qu'une hydrolyse ou une saponification ménagée permettrait peut-être de passer directement des pentacétylglucoses aux tétracétylglucoses. Après divers essais infructueux (emploi de bases très faibles ou de bases faibles en quantité calculée), nous sommes arrivé à réaliser l'hydrolyse désirée d'une manière un peu paradoxale : les solutions alcooliques des acétates d'amines aromatiques réagissent à froid sur les pentacétylglucoses *en présence d'un peu d'acide acétique*, pour donner non pas les tétracétylglucoses eux-mêmes, mais leurs produits de condensation avec les amines utilisées.

(¹) LÉON ENDERLIN, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 669.

La réaction est facile à mettre en évidence dans le cas particulier suivant : on dissout, à 80°, 1^g de β -pentacétylglucose dans 20^{cm}³ d'alcool à 95° contenant 1^g d'acide acétique; à la solution tiède, on ajoute 1^g de paratoluidine et abandonne à 20°. Au bout de 24 heures, il s'est déposé une abondante cristallisation d'un corps que nous avons identifié au paratoluidide du β -tétracétylglucose préparé par J. W. Baker ⁽¹⁾ (par action de la paratoluidine sur l'acétobromoglucose) et que nous désignerons, suivant Pictet ⁽²⁾, sous le nom de β -tétracétylglucosylparatoluidine.

Si la réaction est particulièrement simple dans le cas précédent et permet de préparer avec un rendement de 85 pour 100 le dérivé de la toluidine, cela tient à ce que ce dérivé est peu soluble dans l'alcool froid; mais si l'on remplace, dans l'expérience précédente, la toluidine par l'aniline, on n'obtient aucune précipitation; l'étude des produits qui se séparent après addition d'eau glacée montre qu'il s'est fait un mélange d' α - et de β -tétracétylglucosylaniline que nous avons résolu en utilisant, d'une part, la faible solubilité dans le tétrachlorure de carbone froid d'une combinaison bien cristallisée du dérivé β avec une molécule de CCl_4 et, d'autre part, la faible solubilité relative du dérivé α dans CH_3OH froid. Si l'on désire préparer le dérivé α , il est plus avantageux de partir de l' α -pentacétylglucose, en arrêtant la réaction avant que l'équilibre $\alpha \rightleftharpoons \beta$ soit établi.

La réaction s'étend sans difficulté aux β -octacétyllactose et β -octacétylmaltose ainsi qu'à l' α -octacétylcellobiose; mais la faible solubilité dans l'alcool de ce dernier dérivé nous a contraint à effectuer la réaction à 80°.

Les amines substituées ainsi obtenues sont des corps qui cristallisent facilement; toutefois quelques dérivés, ceux du maltose en particulier, n'ont été primitivement obtenus que sous forme de sirops qui n'ont cristallisé qu'après des traitements réitérés avec l'alcool absolu. Les solutions chloroformiques de ces corps présentent le phénomène de la mutarotation. Ils sont aisément hydrolysés à froid par une solution alcoolique d'acide oxalique.

L'atome d'hydrogène fixé à l'atome d'azote de ces amines substituées peut être facilement remplacé par un groupe COCH_3 , par traitement avec l'anhydride acétique à 120° en présence d'acétate de sodium ou plus commodément encore à 100° en présence de chlorure de zinc : les dérivés obtenus ne sont plus hydrolysables par l'acide oxalique; leurs solutions chloroform-

(¹) *Journal of the Chemical Society*, 1928, p. 1583.

(²) A. PICTET et P. CASTAN, *Helvetica Chimica Acta*, 4, 1921, p. 319.

miques ne présentent plus le phénomène de la mutarotation, observation analogue à celle faite par Baker (*loc. cit.*) sur la tétracétylglucosyl méthylaniline : pour qu'il y ait mutarotation, il faut qu'il reste un atome d'hydrogène libre.

Le tableau suivant résume les constantes de corps nouveaux préparés au cours de ce travail :

	F.	$[\alpha]_D^{22}(\text{CHCl}_3)$	$[\alpha]_D^{22}$	$\alpha_{436}/\alpha_{578}$	N°/o.	N°/o Th.
α -tétracétylglucosylaniline.....	143°	+180°	+221°	2,01	3,37	3,31
β -tétracétylglucosylacétylaniline.....	100	+76,1	+94,7	2,17	2,94	3,01
β -tétracétylglucosylacétylparatoluidine.....	142	+64,2	+82,3	2,23	2,86	2,92
β -tétracétylglucosylacétylparabromoaniline..	134	+48,4	+60,8	2,29	2,56	2,57
α -heptacétyllactosylaniline.....	197	+99,2	+123	2,06	1,90	1,96
β -heptacétyllactosylaniline.....	152	+31	+41,4	2,37	1,97	1,96
β -heptacétyllactosylparatoluidine.....	202	— ε	— ε	—	1,92	1,93
β -heptacétylmaltosylaniline.....	205	+36,9	+43,7	1,5	1,93	1,96
β -heptacétylmaltosylparatoluidine.....	182	+39,3	+47,2	1,5	1,95	1,93
β -heptacétylcellobiosylaniline.....	218	— 16	— 18,7	—	2,00	1,96
β -heptacétylcellobiosylparatoluidine.....	215	+ ε	+ 2	—	1,95	1,93

CRISTALLOGRAPHIE. — *Modifications du faciès des cristaux d'acide urique par les matières colorantes ajoutées à l'eau mère.* Note de M. PAUL GAUBERT.

Les cristaux d'acide urique ont été surtout étudiés par W. M. Ord ⁽¹⁾, A. Brun ⁽²⁾ et P. Groth ⁽³⁾. Ils appartiennent au système orthorhombique et se présentent sous des formes très variées, dues probablement à la présence de substances dissoutes dans l'urine ; c'est ce qui m'a amené à étudier l'action des matières colorantes sur ces cristaux.

Les cristaux purs sont en lamelles carrées rectangulaires ou losangiques. Groth note $g^1(010)$ la face d'aplatissement ; pour la facilité des descriptions je la prends pour $p(001)$ et les faces limitant le rhombe deviennent $m(110)$ et celles des lames carrées $a^x(10x)$ et $e^x(01x)$. L'angle des faces m étant voisin de 63° , le rapport $a : b = 0,613$.

Les propriétés optiques permettent non seulement d'orienter les lames,

(1) *The influence of colloides upon cristalline form and cohesion*, London, 1879.

(2) *Arch. Sc. phys. Nat.*, Genève, 7, 1899, p. 284.

(3) *Chemische Krystallographie*, 3, 1910, p. 593.

mais aussi de les distinguer de toutes les autres formations pouvant se produire à côté de l'acide urique. Le plan des axes optiques est dans la face $p(001)$ et c'est np qui coïncide avec l'axe a . Les indices de réfraction ont été déterminés par Brun. J'ai trouvé une valeur différente pour le petit indice :

$$n_g = 1,74, n_p = 1,57 \text{ au lieu de } 1,53 \text{ (Brun)}; n_g - n_p = 0,17.$$

Le polychroïsme des cristaux colorés suivant la règle de Babinet, comme dans toutes les solutions solides, il est facile en considérant les teintes suivant les axes a et b , de voir dans quelle direction les lames sont allongées.

Je rappellerai que les cristaux purs, déposés d'une solution chaude, sont en lamelles rectangulaires aplaties suivant p et limitées latéralement par les faces a^x et e^x et parfois, aussi par m , ce qui leur donne une forme octogonale (¹).

Toutes les matières colorantes dérivées des goudrons de houille n'agissent pas; voici celles qui m'ont donné les meilleurs résultats :

Fuchsine (sulfate de rosaniline). — Les cristaux d'acide urique formés dans une eau mère contenant moins de $1/10000^e$ de fuchsine sont peu colorés, mais ils ont cependant un faciès particulier. Très allongés suivant l'axe b et aplatis suivant p , ils sont limités latéralement par les faces $m(110)$ et $a^x(10x)$ qui sont très étroites, à peine visibles.

Avec une quantité plus grande de colorant ($1/2000^e$), les cristaux beaucoup plus colorés que les précédents sont aussi allongés suivant l'axe b , mais ils sont remarquables par leurs groupements et leurs ramifications très variées de forme, dus à la production de sous-individus cristallins.

Toutes ces formations peuvent être déduites du type suivant : d'une lame, plus ou moins allongée selon l'axe a , partent des sous-individus allongés suivant l'axe b et ayant tous l'orientation de cette lame les faces m et a^x les limitent sur les bords. Dans les cas les plus simples, l'ensemble a

(¹) Avec les cristaux d'acide urique, il se produit parfois, par évaporation d'une solution pure, des lames rectangulaires plus minces et plus grandes que celles de ces derniers; les indices de réfraction surtout n_p sont plus faibles que ceux de l'acide urique et correspondent à ceux donnés par A. Brun. Ces lames étant chauffées au-dessus de 100^o , conservent leur transparence et leur homogénéité, mais leurs indices sont alors ceux de l'acide urique. Il s'agit probablement d'un cas de dimorphisme ou d'un hydrate.

la forme d'un peigne dont les dents sont parallèles à l'axe b . Parfois, les dents sont très courtes et le cristal rappelle la forme d'une scie.

Rouge neutre. — Avec cette matière colorante, les cristaux sont très allongés suivant l'axe a , contrairement aux précédents, du moins quand la solution contient beaucoup de rouge, $1/1000^e$, par exemple. Ils ont presque toujours la forme d'un fuseau ou d'une lame très allongée. Chauffés au-dessus de 100^o , ils se fendillent ou plutôt se clivent suivant un plan parallèle à h' . On a donc là un nouvel exemple montrant l'influence des matières étrangères sur la production des clivages. La solution étant moins colorée, les cristaux ont la forme d'un hexagone régulier limité par g' et m (angle des faces m 117^o) ou allongé suivant l'axe a .

Violet de méthylène. — Suivant la quantité de matière passant dans les cristaux, l'allongement est plus ou moins grand dans la direction de l'axe a . Parfois ils montrent des secteurs plus colorés que les autres et ayant pour base la face g' . Quand les cristaux sont très colorés, ils sont petits et fusiformes, comme ceux déposés de l'urine.

La *safranine*, le *brun Bismarck* donnent des résultats voisins de ceux obtenus avec le violet de méthylène.

Le bleu de méthylène colore très légèrement les cristaux, mais les modifie à peine. Plusieurs matières colorantes sont décomposées par l'acide urique. Le bleu de toluidine m'a donné des résultats inattendus : il se produit un corps visqueux biréfringent, de couleur rougeâtre, dont les propriétés rappellent celles de la benzo purpurine, il s'agit certainement d'une solution colloïdale.

Le polychroïsme et le partage de la matière colorante entre les cristaux d'acide urique et l'eau mère indiquent qu'on a des solutions solides. Les cristaux colorés deviennent fluorescents sous l'influence des rayons ultra-violets.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Effet de l'acide β -naphtalène-sulfonique sur la cristallisation du sulfate de cuivre pentahydraté.* Note de M. FRANCIS BARILLET.

A l'échelle atomique, la composition superficielle des cristaux est variable (quantitativement ou qualitativement) avec les faces considérées; il en découle que les formes obtenues au cours de la cristallisation doivent

varier avec l'adjonction de substances ayant une affinité préférentielle pour certains ions du cristal.

Voici une première série de résultats, obtenus avec le sulfate de cuivre, sur les cristaux duquel l'acide β -naphtalène-sulfonique détermine d'importantes modifications de faciès.

En opérant sur des solutions contenant : eau, 100^g; SO^4Cu , 5 aq. 1250^g; SO^4H^2 , 10^g; et refroidies en 12 heures, on obtient, avec différentes proportions d'acide β -naphtalène-sulfonique :

Zéro (témoin). — Cristaux $m(1\bar{1}0)$, $t(110)$, $h^1(100)$, $c^{\frac{1}{2}}(1\bar{1}\bar{1})$, $i^{\frac{1}{2}}(021)$, $e^{\frac{1}{2}}(0\bar{2}1)$. Les développements relatifs des interfaces, c'est-à-dire l'épaisseur du cristal comptée perpendiculairement aux faces ⁽¹⁾, sont, en prenant la distance h^1h^1 comme unité : m , 1,78; t , 1,25. Pas de clivage perceptible.

0^g,3 *par litre*. — Mêmes faces; développements relatifs des interfaces : m , 1,81; t , 1,24. Indice de clivage selon $g^1(010)$.

0^g,6 *par litre*. — Mêmes faces, avec $g^1(010)$, nacrée (souvent en escalier). Stries parallèles à g^1 , fortement marquées sur $c^{\frac{1}{2}}$, $i^{\frac{1}{2}}$, $e^{\frac{1}{2}}$; nettes sur m , t , h^1 . Développement des interfaces : m , 1,70; t , 1,22; g^1 , 5. Clivage g^1 très facile.

0^g,8 *par litre*. — Mêmes faces (m est parfois absente). Profonds sillons parallèles à g^1 sur toutes les faces, mais plus accusés encore sur $c^{\frac{1}{2}}$, $i^{\frac{1}{2}}$, $e^{\frac{1}{2}}$. Développement des interfaces : m , 1,68; t , 1,25; g^1 , 1,79. Clivage très facile et micacé sur g^1 .

1^g,25 *par litre*. — Cristaux aplatis sur g^1 (la plus grande dimension atteint parfois 60^{mm} et l'épaisseur 1/20^e à 1/50^e de millimètre), limités par $c^{\frac{1}{2}}$, $i^{\frac{1}{2}}$, h^1 (parfois h^1 et t à la fois, rarement t). Développement interfacial pour g^1 : 0,001.

5^g *par litre*. — Les cristaux, d'un bleu pâle nacré, envahissent toute la solution. On peut retourner complètement le récipient qui la renferme sans qu'il s'écoule une goutte d'eau mère (dans l'essai témoin, on a séparé 140^g d'eau mère pour 100^g de cristaux environ). Par malaxage, on arrive à séparer quelques centimètres cubes d'eau mère et la masse abandonnée reprend comme un gel thixotropique, sur lequel on peut réitérer l'opération. L'épaisseur des cristaux est inférieure à 1/100^e de millimètre, d'où l'on calcule que la surface de 1^g de sulfate, dans cette cristallisation, est au minimum de 869^{cm}², et celle du sulfate cristallisé, à partir de 1^g de solution, de 36^m².

Dans les solutions de même composition et de même concentration, mais rapidement refroidies, les dimensions des cristaux sont beaucoup plus faibles et la thixotropie beaucoup plus marquée.

L'analyse des cristaux lamellaires, clairs, montre qu'ils sont constitués par SO^4Cu , 5 aq.

(¹) On a pris la moyenne de tous les cristaux assez nets, dans tous les essais, sauf ceux qui ont donné des cristaux laminaires.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Structure du bromure double de cuivre et d'ammonium*. Note de M. ALFRED SILBERSTEIN, présentée par M. Georges Urbain.

Nous avons donné ⁽¹⁾ les valeurs des paramètres cristallins du bromure double de cuivre et d'ammonium. Nous avons comparé ces paramètres à ceux du chlorure correspondant, dont la structure complète a été décrite par Hendricks et Dickinson.

Admettant l'isomorphisme des deux sels, on suppose que la structure du bromure se déduit de celle du chlorure par simple remplacement du chlore par le brome.

On rappelle que le groupe spatial est $P4/mnm (D_{4h}^{44})$.

Les positions des atomes sont ⁽²⁾:

	2 Cu.	4 NH ₄ .	4 Br.	4 Br.	4 H ² O.
Positions.....	<i>a</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>e</i>
Paramètres.....	—	—	<i>u</i>	<i>v</i>	<i>w</i>

Les rayons atomiques du chlore et du brome sont ⁽³⁾:

$$\rho_{\text{Cl}} = 1,81 \text{ \AA}, \quad \rho_{\text{Br}} = 1,95 \text{ \AA}.$$

Nous avons, pour le bromure, calculé les valeurs des paramètres *u*, *v*, *w* de la structure. Pour chacun des plans réticulaires le facteur de structure dépend des paramètres, de l'angle θ et des pouvoirs réflecteurs f_{H} différents quand on remplace le chlore par le brome.

Après divers tâtonnements nous sommes arrivé à déterminer les paramètres *u* et *v* fixant la position des halogènes. Les intensités calculées sont en accord avec celles qu'on observe sur les clichés. Du fait que f_{Br} est plus grand que f_{Cl} , pour la plupart des plans le facteur de structure augmente. Le plan (031) est particulièrement intéressant; dans ce cas le facteur de structure baisse quand on passe du chlorure au bromure. Expérimentalement la tache (031) du bromure est comparativement plus faible que dans le chlorure.

⁽¹⁾ SILBERSTEIN, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 970.

⁽²⁾ Les coordonnées sont données par les *Tables internationales pour la détermination des structures des cristaux*, Paris, p. 221.

⁽³⁾ *Tables internationales*, p. 611.

Les tableaux suivants complètent celui donné dans la Note citée :

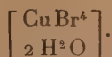
CuCl ² , 2NH ⁴ Cl, 2H ² O (Hendricks -et Dickinson).....	$u = 0,217$	$\varphi = 0,221$	$\varpi \sim 1/4$
CuBr ² , 2NH ⁴ Br, 2H ² O.....	$u = 0,218$	$\varphi = 0,222$	$\varpi = 1/4$

Distances interatomiques en angströms.

CuCl ² , 2NH ⁴ Cl, 2H ² O (1).	Cu-Cl(f) = 2,326	Cu-Cl(g) = 3,00	Cu-O = 1,99
CuBr ² , 2NH ⁴ Br, 2H ² O...	Cu-Br(f) = 2,46	Cu-Br(g) = 3,14	Cu-O = 2,20

Le fait que la structure du chlorure a pu être étendue à celle du bromure constitue une preuve en faveur de ces structures.

L'atome de cuivre a pour voisins 2^{at} d'oxygène et 4^{at} de brome de deux espèces différentes. La nature différente des atomes de brome du complexe est sans doute responsable de son instabilité. Dans l'eau il réagit comme les deux sels qui le composent. On remarque que l'eau entre dans la constitution du complexe.



Ceci peut d'ailleurs se vérifier chimiquement parce qu'on peut remplacer l'eau par des molécules organiques.

MINÉRALOGIE. — *Remarques sur la répartition des principales minéralisations du Maroc.* Note (2) de MM. F. BLONDEL et J. BONDON.

Laissant de côté certains gisements d'origine encore douteuse (traces de cuivre dans le Cambrien et le Permo-Trias, fer silurien, graphite, étain et titane) et des substances d'origine non magmatique (charbon, pétrole et phosphate), on peut, en utilisant les renseignements contenus dans de nombreuses études antérieures et diverses suggestions auxquelles nous à conduits notre récent voyage, schématiser comme suit les principales minéralisations du Maroc :

1° Dans le *Précambrien* (Anti-Atlas), on trouve une minéralisation du type classique des zones précambriennes : cobalt, nickel (et accessoirement

(1) A partir des valeurs des paramètres u et φ donnés par Hendricks et Dickinson, on ne peut pas retrouver les distances interatomiques donnés par ces auteurs et rappelés dans les *Strukturbericht*, p. 369 et 425.

(2) Séance du 24 février 1937.

cuivre et chrome), liée à des venues basiques; or, dans des filons ou des veines de quartz. Nous croyons avoir montré, en effet, que l'or qui est connu dans le cobalt a une origine indépendante de ce dernier.

2° Dans le *Cambrien*, des venues importantes de manganèse qui, vraisemblablement, par remaniements latéritiques, ont donné ultérieurement au Crétacé d'autres gisements du même métal: ces gîtes sont concentrés sur le pourtour du socle précambrien du Siroua, entre l'Anti-Atlas et le Grand Atlas.

3° Des venues *hercyniennes* de granite ont donné des gisements de molybdène dans le Grand Atlas occidental, notamment à Azegour et au Tichka.

4° Vers la *fin du Jurassique ou du Crétacé*, le Grand Atlas et le Moyen Atlas ont été envahis par une minéralisation en plomb que l'on peut penser être liée à des mouvements de cet âge. Cette minéralisation en plomb a deux aspects différents: un type filonien là où affleurent les terrains un peu anciens (et notamment dans l'ouest du Maroc); un type stratiforme dans le Lias, notamment bien représenté dans le Maroc oriental (région d'Oujda). Les deux formes coexistent dans le centre de la Chaîne (région de Midelt).

Ce schéma montre, une fois de plus, qu'à chaque âge de mouvements est liée une minéralisation bien spéciale. On remarquera en outre que, dans la description précédente qui suit l'ordre chronologique, on s'est déplacé géographiquement du Sud vers le Nord.

GÉOLOGIE. — *Le Dévonien moyen et supérieur du Léon (Espagne).*

Note de M. PIERRE COMTE, présentée par M. Lucien Cayeux.

Après avoir précédemment tracé les grandes lignes de la série dévonienne du Léon et donné les détails essentiels concernant le Dévonien inférieur (¹), j'apporterai dans la présente Note quelques compléments sur le Dévonien moyen et supérieur.

La série mésodévonienne débute avec la partie culminante des *calcaires de Santa-Lucia* et se poursuit par les *schistes de Huergas* et les *calcaires de la Portilla*. Le Dévonien supérieur comprend les *grès de Nacedo*, les *schistes du Fuego* et les *grès de l'Ermitage*.

(¹) *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 337-339, et 202, 1936, p. 771-773.

La zone à *Spirifer cultrijugatus*, épaisse de 20 à 30^m, située au sommet des calcaires de Santa-Lucia renferme la faune suivante ⁽¹⁾ : *Spirifer cultrijugatus* Roem. (abondant). *S. paradoxus* f. *Pellicoi* Vern., *S. subcuspidatus* Schn., *S. speciosus* Schl. (rare), *Cyrtina heteroclita* Defr. var., *Schizophoria striatula* Schl., *S. Beaumonti* Vern., *Dalmanella opercularis* var. *sacculus* Sand., *Stropheodonta piligera* Sand., *S. interstitialis* Phil., *S. tœniolata* Sand., *Schellwienella umbracula* Schl., *Uncinulus Orbignyianus* Vern., *Siebellia hercynica* Half., *Meganteris Archiaci* Vern., *Paracyclas rugosa* Gold., *Platyceras* sp., *Megistocrinus Waliszewskii* OEhl.

Les principaux éléments de la faune des schistes et grès de Huergas, abstraction faite de la zone supérieure, sont : *Spirifer elegans* Stei., *S. speciosus* var. *intermedia* Kay., *S. subcuspidatus* Schn.?, *Schizophoria striatula* Schl., *Stropheodonta interstitialis* Phil., *S. cf. subarachnoida* Vern., *Schellwienella umbracula* Schl., *Chonetes sarcinulatus* Schl., *Chonetes minutus* Schl., *Camarotoechia* cf. *hexatoma* Schn., *Cardiola subconcentrica* Beus., *Buchiola sexcostata* Roem. var., *Posidonomya Pargai* Vern., *Pterinea Paillettei* Vern., *Loxonema reticulata* Phil., *Tentaculites* sp., *Anarcestes* cf. *subnautilus* Beyr., *Orthoceres*, *Phacops Potieri* Bayl., *Cryphaeus* sp., *Pleurodictyum* sp. — Cette faune et celle du sommet des calcaires de Santa Lucia sont typiquement eiféliennes.

Dans l'assise supérieure des schistes de Huergas, on trouve *Anarcestes Rouvillei* v. Kohn qui définit la base du Givetien. Les calcaires de la Portilla qui font suite ont d'ailleurs une faune givetienne bien caractérisée : *Spirifer mediotextus* A. V., *S. undifer* Roem., *S. aff. Verneuili* (en particulier des variétés très voisines de *S. tenticulum* et *S. orbelianus*), *Cyrtina heteroclita* Defr. var., *Athyris concentrica* v. Buch., *Merista plebeia* Sow., *Schizophoria striatula* Schl., *Rhipidomella Eifeliensis* Vern., *Stropheodonta nobilis* Mc Coy, *S. interstitialis* Phil., *Schellwienella umbracula* Schl., *Gypidula globa* Bron., *Stringocephalus Burtini* Defr., *Cupressocrinus crassus* Gold. On y trouve aussi de nombreux polypiers.

Les principaux fossiles rencontrés dans les grès de Nocedo sont : *Spirifer Verneuili* Murch (abondant, sauf à la base), *S. Bouchardi* Murch., *Athyris concentrica* v. Buch., *Rhipidomella Dumontiana* Vern., *Stropheodonta* cf.

(1) Dans son travail sur les fossiles de Santa-Lucia (*Bull. Soc. Géol. fr.*, 3^e série, 24, 1897, p. 814-875 et 4^e série, 1, 1901, p. 234 à 250) D. P. OEhlert décrit un certain nombre d'espèces provenant pour la plupart semble-t-il des calcaires de Santa-Lucia et en particulier de ce niveau.

Ferquensis Rig., *Strophonella retrorsa* Kay., *Productella productoides* Murch., *P. subaculeata* Murch., *Schellwienella umbracula* Schl., *Chonetes Hardrensis* Phil. Cette faune est incontestablement *frasnienne*, mais il est possible que, dans le bassin du Bernesga, l'extrême base de cette formation soit encore *givetienne* car *Spirifer Verneuli* y est rare et *Spirifer Bouchardi* y manque.

Dans les *schistes du Fueyo*, et en particulier au gisement signalé par Ch. Barrois ⁽¹⁾, j'ai trouvé : *Camarotoechia letiensis* Goss., *Productella subaculeata* Murch., *Retzia* sp., *Buchiola palmata* Gold., *B. cf. dillensis* Bens., *Avicula bodana* Røem., *Cardiola subradiata* Holt., *Posidonomya venusta* Mstr., des Gastéropodes, des Céphalopodes (*Orthoceras*, *Bactrites*) et des débris de végétaux appartenant au groupe des *Cyclostigma*.

Les fossiles des grès de l'Ermitage qui terminent ici la série devonienne sont : *Spirifer Verneuli* Murch. (peu abondant), *Athyris concentrica* v. Buch, *Dalmanella interlineata* Phil. (abondante dans les derniers bancs), *Camarotoechia letiensis* Goss. (commune), *Aviculopecten* sp. La présence de *Camarotoechia letiensis* n'est pas un argument suffisant pour affirmer ici la présence de *Fammennien*, car cette Rhynchonelle existe parfois à un niveau plus bas du Dévonien supérieur ⁽²⁾.

Les relations de ce Dévonien avec celui des *Asturies* ⁽³⁾ sont aisées à suivre : Les grès inférieurs de *Candas* (= grès du *Naranco*) correspondent approximativement aux *schistes de Huergas*; les *calcaires de Candas*, sauf leur sommet, aux *calcaires de la Portilla*; le sommet des *calcaires de Candas* et les grès supérieurs de *Candas* (désignés par erreur sous le nom de grès de *Cué*) aux grès de *Nocedo*. En *Bretagne*, les *schistes de Porsguen* ⁽⁴⁾, en majeure partie contemporains des *schistes de Huergas*, présentent un faciès très voisin.

(1) *Mém. Soc. Géol. Nord.* 2, Mém. 1, 1882, p. 506. Ces schistes avaient été attribués au Dévonien moyen.

(2) J. LAVERDIÈRE, *Mém. Soc. Géol. Nord.* 10, Mém. 2, 1930, p. 95.

(3) CH. BARROIS, *Mém. Soc. Géol. Nord.* 10, Mém. 2, 1930, p. 95, et G. DELÉPINE, *C. R. Soc. Géol. Fr.*, 15, 1932, p. 204-205; *Comptes rendus*, 187, 1928, p. 238, et 193, 1932, p. 1401.

(4) CH. BARROIS, *Ann. Soc. Géol. Nord.*, 27, 1898, p. 239-243.

GÉOLOGIE. — *Sur l'apparence d'un rebroussement vers le chevauchement des nappes varisques par les nappes armoricaines dans le sillon houiller franco-belge.* Note de M. **ARMAND RENIER**, présentée par M. Charles Jacob.

Pour qui chemine suivant le sillon houiller franco-belge ⁽¹⁾, non pas d'Ouest en Est comme Ed. Suess, mais d'Est en Ouest, c'est aux abords de Charleroi, à Jamioulx, qu'est le premier rebroussement franc entre la chaîne varisque, poussée du Sud-Sud-Est au Nord-Nord-Ouest et la chaîne armoricaine, poussée du Sud-Sud-Ouest au Nord-Nord-Est et même du Sud-Ouest au Nord-Est.

Jamioulx est au sommet méridional d'un élargissement superficiel du sillon houiller qui, de forme triangulaire, est bordé au Sud-Est et au Sud-Ouest par de médiocres hauteurs constituées de Dévonien; d'où, au temps des conceptions fixistes, son nom d'*anse de Jamioulx*. De longue date, on sait que le Dévonien repose par faille sur le sillon houiller et, depuis vingt ans, grâce à des sondages, on ajoute qu'à l'Ouest de Jamioulx, cette faille est plissée, mais assez plate. A l'Ouest du rebroussement, en avant et parallèlement au *massif (dévonien) du Midi*, s'étale dans l'anse, sur une longueur de 11^{km}, de Fontaine-l'Évêque à la tombe romaine de Marcinelle, un massif comportant des formations antéhouillères en bandes de direction armoricaine, dont l'ensemble s'emboîte nettement, surtout à son extrémité Est, dans les allures assez chiffonnées des couches de houille exploitées immédiatement au-dessous.

Quand prirent corps les conceptions de tectonique dynamique, l'explication de cette situation trouva, en 1880, sous la plume de J. Smeysters, une forme d'expression qui reflète par avance celle adoptée par Ed. Suess quand il définit la notion nouvelle de rebroussement. « Ces accidents accusent l'existence de deux centres de compression du bord méridional du bassin, dont les efforts convergents ont amené les évolutions capricieuses et mouvementées des couches de la région centrale. Sous l'effort de cette double action, les parties fracturées ont subi une sorte de translation du Midi vers le Nord, et, pour plusieurs d'entre elles, un mouvement simultané de rotation auquel l'expansion du terrain houiller vers Jamioulx n'est pas étrangère. »

(1) *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 964.

D'après les tracés de la carte géologique détaillée (feuille Gozée-Nalinnes, parue en 1901), reproduite sur la carte d'ensemble à l'échelle du 160 000^e, publiée en 1920, les allures de la partie Est de l'anse se poursuivent dans sa partie Ouest; *le Houiller y butte contre la faille du Midi avec une direction perpendiculaire à celle du massif du Midi*. Ces vues de L. Bayet ont, tout récemment, été confirmées et précisées. Des reconnaissances par puits et longues galeries ont été poussées à grande profondeur sous le massif du Midi : le Houiller se poursuit ainsi, au long de la vallée de la Sambre, pour le moins sur 5^{km},5 avec une direction d'ensemble perpendiculaire à celle du massif du Midi : *le chevauchement est donc patent*.

Sans doute, pour compléter la démonstration, faudra-t-il faire voir, en outre, que le massif du Midi du bord Sud-Est de l'anse de Jamioulx, ayant manifestement partie liée avec le fond de cette anse, est, lui aussi, chevauché par le *massif du Midi*, du bord Sud-Ouest, c'est-à-dire que la trace de la faille du Midi du bord Sud-Ouest de l'anse, loin de se raccorder à celle du bord Sud-Est, donc de se poursuivre vers Nord-Est, se poursuit au contraire vers Sud-Est à l'Est de Jamioulx. Un coup d'œil sur les tracés de Bayet fait constater qu'ils sont hypothétiques, immédiatement à l'Est de Jamioulx : le plateau de Nalinnes est recouvert d'un manteau de sables éocènes. Par delà, dans l'Entre-Sambre-et-Meuse, les charriages sont nombreux et divers.

Il faut donc retenir que sur les bord de l'anse de Jamioulx se constate une sorte de « rencontre de deux directions différentes de la force qui engendre le plissement »; bien que, à l'extrémité Est du massif de la Tombe harmoniquement enchassé dans son substratum, il y ait quelque aspect de rebroussement, les efforts ne sont pas en définitive convergents; *dans l'ensemble, le chevauchement est net*.

L'existence sur une même verticale de directions perpendiculaires dans des massifs superposés ne peut être décevante. Quiconque s'applique à définir les traits structuraux d'un complexe sédimentaire, aboutit toujours au dessin d'un réseau grossièrement orthogonal : les plis les plus accentués seront régionalement qualifiés de longitudinaux; ceux de l'autre système, de transversaux. Analytiquement, il existe en tout point deux tendances dont la combinaison définit la direction locale d'un ensemble de strates. Mais la force qui engendre le plissement n'étant efficace que dans la direction normale à celle des strates, il n'en reste pas moins vrai que, là où des plis longitudinaux s'avèrent tellement indépendants qu'ils en viennent longuement à se trouver perpendiculaires les uns aux autres dans des massifs

superposés, ceux-ci doivent être tenus pour appartenant à deux chaînes distinctes. Leur ajustement dans les plissements postérieurs aux charriages ne se fait toutefois que moyennant broyage sur une certaine hauteur du sommet des massifs chevauchés. Preuve : l'existence en Hainaut d'une nappe failleuse épaisse de plusieurs centaines de mètres, qui jouant un rôle analogue à celui du Wildflysch dans les Alpes, se retrouve partout entre la chaîne armoricaine et la chaîne varisque.

Le tracé de cartes alors peu poussé du sillon houiller franco-belge m'a permis, dès 1919, de distinguer divers plis traversaux du sillon houiller. L'un d'eux dirigé Sud-Est-Nord-Ouest provoque un ennoyage rapide vers Sud-Ouest de l'ensemble jusque-là dirigé d'Est en Ouest et plutôt de système varisque; c'est l'anticlinal de Puagne. En 1932, grâce à la coupe du nouveau puits n° 3 de la houillère du Boubier, j'ai décrit les abords de ce pli; je puis aujourd'hui ajouter que l'avancée brutale des nappes armoricaines sur les nappes varisques dans l'anse de Jamioulx est l'effet paroxysmal de cet ennoyage brutal. Il est d'ailleurs aisé de faire voir, sur la base de quelques épures théoriques, que toutes les complications de structure consignées sur les cartes détaillées s'expliquent très simplement étant donné les faits nettement constatés. C'est par l'allure, prouvée relativement plate et nettement cisailante, des nappes armoricaines, que se justifie leur avancée décisive, dans le sillon houiller avec le massif de la Tombe, sur sa bordure avec le massif du Midi du Sud-Ouest de Jamioulx.

GÉOLOGIE. *Présence de mylonites dans un conglomérat viséen au Sud de Tarare et interprétation des terrains anciens dans les Monts du Lyonnais.*

Note de M. ALBERT MICHEL-LÉVY, présentée par M. Charles Jacob.

Au lieu dit Le Pont, sur la route de Tarare à Affoux (Feuille de Lyon au 80000°), se rencontre un lambeau de conglomérat fin, dans lequel l'étude en plaques minces a montré la présence de nombreux fragments anguleux d'une belle mylonite; celle-ci, séricitoschisteuse, à épaves de quartz et de feldspaths, correspond au broyage d'un gneiss ou d'un granite. Le conglomérat fait partie d'un complexe où l'on rencontre des tufs dacitiques laminés, des scories vitreuses et des ponces dans lesquels apparaissent les lentilles calcaires du Goujet et de la Béruda; ces dernières, avec leurs fossiles, sont d'âge viséen.

Au Nord de Tarare (Feuille de Bourg), on voit le substratum du Viséen.

Sous un niveau presque horizontal d'un poudingue à galets de calcaire à *Endothyra* et parfois à galets de granite (La Croix-Nicelle), apparaissent, dans les fonds de vallée (Létra, vallée de l'Azergue), des roches à faciès cristallophyllien où l'on trouve de fins amphiboloschistes, des gneiss ou des granites à amphibole cataclasés, enfin un abondant matériel felspathique, très mylonitisé, allant jusqu'à des séricitoschistes à épaves. C'est dans ce substratum qu'il faut chercher l'origine des éléments du conglomérat viséen.

Donc, antérieurement au Viséen, à une époque que l'on ne saurait mieux préciser pour le moment, une phase tectonique importante a ramené au jour et broyé un granite ou un gneiss préformé.

Ultérieurement le Viséen lui-même a été laminé en certains points, comme cela est le cas au sud de Tarare, dans les gisements du Grand Saint-Pierre et du Goujet.

Je rappellerai que ce même Viséen, au nord des Écharmeaux (nord de la feuille de Bourg), est métamorphisé par un granite tardif dans le versant occidental du Saint-Rigaud.

Il y a donc au moins deux phases distinctes de genèse de granites et deux phases de tectonisation des roches dans le Primaire du Lyonnais.

A ces gneiss du versant Est de la chaîne des Monts du Lyonnais, du Beaujolais et du Mâconnais, on peut opposer les granites antéviséens et probablement tournaisiens, d'allure tranquille et non gneissifiés, qui affleurent sur le versant Ouest, vers Cuinzier (Feuille de Roanne); ces granites ont une bordure de schistes maclifères qui est remaniée en conglomérat dans le Viséen de Jarnosse; ils sont probablement à relier aux granites tournaisiens de la région de Luzy, dans le sud du Morvan.

En définitive, c'est à trois phases de mise en place de granite qu'il faudrait songer dans cette région; une phase ancienne allant avec les gneiss, puis une phase tournaissienne de grande ampleur, enfin une phase viséenne restreinte.

ZOOLOGIE. — *Sur la montée des Civelles.*

Note de M. GEORGES ATHANASSOPOULOS, présentée par M. Charles Pérez.

C'est un fait bien connu que la pénurie des montées de Civelles dans la Méditerranée orientale, en comparaison des abondantes montées de la Méditerranée occidentale. La montée a été jusqu'ici observée en deux points

de la Grèce, l'un à l'ouest du Péloponèse, l'autre dans le Golfe d'Eleusis, près d'Athènes. J'ai eu l'occasion de l'étudier dans cette dernière région. Mes observations se rapportent à la période janvier-mars de cette année.

Je me bornerai à donner ici les résultats numériques généraux et les conclusions qu'on en peut déduire, réservant les tableaux de détail pour une publication ultérieure.

Le 12 janvier, par exemple, la montée était très faible; les Civelles montantes peu nombreuses et clairsemées. Après une pêche de deux heures environ, sans instruments spéciaux, on a pu en récolter une quinzaine dont la longueur moyenne atteint $63^{\text{mm}},33$ et le poids moyen $0^{\text{g}},2054$.

Le 24 février, la montée est très forte. Dans les mêmes conditions de temps et de récolte, on a pu capturer 164 individus dont la longueur moyenne est de $64^{\text{mm}},30$ et le poids moyen $0^{\text{g}},201$.

Au 29 février, la montée est en décroissance, le nombre d'individus capturés, toujours dans les mêmes conditions, ne dépasse pas six douzaines; longueur moyenne $66^{\text{mm}},63$, poids moyen $0^{\text{g}},194$.

On peut ajouter que des recherches minutieuses pour la recherche des Civelles dans les embouchures de plusieurs fleuves du nord de la Grèce et spécialement de Macédoine (cours d'eau voisins de Salonique, fleuves Vardar, Loudias, Aliakmon, etc.) ont abouti à des résultats absolument négatifs.

1° Il apparaît donc dans le régime de la montée une différence importante entre la Grèce septentrionale et la Grèce méridionale. En pleine Mer Egée, nous ne connaissons aucun point de montée. Il y a également une différence notable entre la Mer Egée et la Mer Ionienne; la montée à l'ouest du Péloponèse étant malgré sa faible intensité bien plus importante que celle d'Eleusis.

2° Les Civelles montantes fin février (Eleusis) sont, en moyenne, notablement plus longues et plus lourdes que celles de janvier; d'où résulte que ce sont des individus plus âgés qui montent les premiers, fait déjà remarqué, sans précision d'ailleurs, par Grassi en Italie. Ici, l'allure du phénomène est beaucoup plus nette.

3° Des individus blancs, longs de plus de 70^{mm} , apparaissent en février avec des individus minces et bien pigmentés de $67-69^{\text{mm}}$.

4° Le pourcentage des Civelles longues de 70^{mm} et plus a été de 8 le 12 janvier, de 5 le 24 février et 26,5 le 29 février. Par contre celui des Civelles mesurant moins de 60^{mm} a été 8 le 12 janvier, 3,25 le 24 février et 2 seulement le 29 février.

5° Les individus complètement blancs, c'est-à-dire les plus immatures ont présenté un pourcentage de 0 le 12 janvier, 5,8 le 24 février et 2 seulement le 29 février.

Tous ces faits tendent à établir que la montée commence en janvier, atteint son maximum en février et diminue ensuite graduellement.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Duplications expérimentales de la région antérieure des têtards chez Rana temporaria*. Note de M. **RAYMOND HOVASSE**, présentée par M. Charles Pérez.

On sait depuis G. Hertwig (1924) que la trypaflavine agissant en milieu alcalin fonctionne comme poison nucléaire et permet, par action sur l'un seulement des gamètes avant la fécondation, d'obtenir des troubles de développement comparables à ceux de la *maladie du radium* de G. Hertwig (1911). On produit ainsi des anomalies variées de la gastrula ou de la neurula, aboutissant à des *spina bifida*.

Par ailleurs, R. Hertwig a montré en 1898 que la courbe de la vitesse de développement de *Rana temporaria* en fonction de la température vient recouper l'axe horizontal au voisinage de 25°. J'ai indiqué en 1923 qu'une température voisine de celle-ci (21-23°), diminue le pouvoir régulateur des œufs de cette grenouille, et empêche l'obtention d'embryons parthénogénétiques diploïdes, fait que J. Rostand paraît avoir confirmé par ses expériences de gynogénèse chez le crapaud (1934).

Ayant tenté, en 1935, dans un but précis, de réunir l'action de ces deux facteurs, trypaflavine et température élevée, j'ai eu la surprise d'obtenir, dans une expérience dont je donne ci-dessous le protocole, une proportion relativement élevée d'ébauches présentant tous les degrés possibles de *duplicitas anterior*, depuis des individus monocéphales distomes, jusqu'à des ébauches doubles dans toute la région du tronc, soudées dorsalement par une extrémité caudale commune, et ventralement par la partie postérieure de la région vitelline.

Une ponte de grenouille est répartie en neuf lots, ayant chacun sensiblement 200 œufs. Ils sont fécondés au pinceau, c'est-à-dire avec le minimum de liquide, à l'aide de sperme traité pendant des temps croissants (de 5 en 5 minutes, entre 35 et 50 minutes) par 10 fois son volume d'une solution de trypaflavine à 1/20000°, dans l'eau de source (pH = 7,6). Cinq minutes après l'insémination, les lots sont lavés à l'eau courante pendant cinq

nouvelles minutes, et portés alternativement, un lot sur deux, soit à l'étuve à 23°, soit dans une pièce fraîche où la température oscille entre 9 et 11°.

Dans les lots élevés au froid, quelle qu'ait été l'intoxication du sperme, il ne se forme aucune ébauche double.

Parmi les lots élevés à 23°, il n'y en a pas davantage dans ceux où l'intoxication est minima (35 minutes) ou maxima (50 minutes). Par contre, dans le lot traité par du sperme intoxiqué 40 minutes, j'en compte 4 sur 150 œufs développés, et dans les deux lots fécondés au sperme intoxiqué 45 minutes, respectivement 6 et 9 sur 150 et 180 œufs développés : soit pour l'ensemble des trois lots sensiblement 4 pour 100.

L'expérience démontre nettement que deux facteurs ont agi : un certain degré d'intoxication des spermies, et une température élevée, voisine du maximum. Elle indique d'autre part que ni l'un ni l'autre de ces facteurs, pris isolément, ne sont capables de réaliser la formation d'ébauches doubles.

L'action de la trypaflavine n'est pas spécifique, car une irradiation du sperme par les rayons X, d'une durée également définie (anticatode de molybdène, tension de 40000 volts, sous 13 millis, temps d'irradiation efficaces compris entre 1 et 2 minutes), m'a fourni également des ébauches doubles en faible proportion (0,9 pour 100).

Ces expériences, faites en fin de saison de ponte, n'ont pu être renouvelées immédiatement. Je les ai donc reprises au cours de cette saison-ci, cherchant à préciser l'action des facteurs envisagés. Sans vouloir m'étendre sur les résultats obtenus, j'indiquerai seulement qu'ils confirment ceux de l'année précédente, mais indiquent que le phénomène est d'une grande inconstance. Traitées par le même sperme, trypaflaviné ou irradié, des pontes de grenouilles différentes peuvent réagir très inégalement. Chaque fois que la gastrulation est malaisée (gastrulas des types I ou II de Dalcq et Simon, 1931), il n'y a jamais d'ébauches doubles, mais par contre un nombre élevé de *spina bifida*, accompagnant une forte mortalité. Si le lot est peu intoxiqué, il y a peu de *spina bifida*, et les ébauches doubles apparaissent en proportion variant de 0,9 à 3 pour 100 ; les éclosions sont alors nombreuses et les larves bien viables. L'examen cytologique les montre diploïdes. Comme la température élevée de l'expérience positive exclut la possibilité d'une régulation d'un nombre chromosomique initialement haploïde, il y a certainement eu *amphimixie*, ce qui indique une intoxication réellement très faible de la chromatine mâle, et ne va pas sans suggérer un rapport d'analogie avec les mutations provoquées des généticiens.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la présence de d-catéchol dans l'écorce de Pêcher.*

Note de M^{lle} **AYNE-MARIE COLLOT** et M. **JACQUES RABATÉ**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Au cours de nombreux traitements sur l'écorce de Pêcher (¹), nous avons observé que l'éther enlève aux écorces une quantité importante d'un produit peu soluble dans l'eau froide, fournissant avec le perchlorure de fer dilué une intense coloration verte virant au violet par addition de quelques gouttes de solution de carbonate de sodium. Nous avons pensé à la présence dans ces écorces d'un catéchol (catéchine) que nous avons pu retirer et identifier au *d*-catéchol.

Préparation. — Elle peut se réaliser de deux façons, selon que l'on s'adresse à des tissus frais ou secs.

1° Les tissus frais (écorces de 5 à 6 ans) sont épuisés par l'alcool bouillant. Celui-ci est distillé et la solution aqueuse concentrée de telle sorte que 100^g d'écorces correspondent à 100^{cm}³ de solution; celle-ci est épuisée par l'éther à plusieurs reprises, les solutions étherées sont évaporées; l'extract, repris par l'eau bouillante, fournit après filtration en présence de noir animal, des cristaux blancs de catéchol.

2° Les écorces séchées sont directement épuisées par l'éther dans un appareil de Soxhlet pendant six heures. La solution étherée est alors abandonnée au frais pendant une semaine : l'amygdonitrile-glucoside et le persicoside contenus dans ces écorces cristallisent. La solution étherée est alors décantée, évaporée à sec et l'extract est repris par l'eau bouillante comme plus haut.

La seconde méthode fournit, d'emblée, un produit très pur; le rendement est aussi légèrement supérieur.

Purification. — Le produit brut ainsi obtenu est projeté dans 10 fois son poids d'eau bouillante additionnée de quelques gouttes d'acide acétique. On filtre en présence de noir animal et refroidit aussitôt la solution qui se prend en une masse cristalline que l'on essore et soumet à des purifications identiques jusqu'à constance du point de fusion. Le produit est alors séché et conservé dans le vide sec.

Les solutions de catéchols s'oxydent intensément, même à froid, en milieu faiblement alcalin. Des traces d'acide acétique permettent de limiter cette oxydation par l'air à la température de l'ébullition. Néanmoins, les

(¹) J. RABATÉ, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 15, 1933, p. 385; C. CHARAUX et J. RABATÉ *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1689; *Journ. Pharm. Chim.*, 8^e série, 21, 1935, p. 495.

opérations de purification doivent être conduites très rapidement. Les cristaux de catéchol brunissent lentement à l'air humide. Ils sont stables dans l'air sec, ou mieux dans le vide.

Le rendement en produit pur est voisin de 2% pour 100% d'écorce sèche.

Propriétés physiques. — Cristaux blancs groupés en oursins. Saveur astringente et styptique. Odeur nulle. Le catéchol est soluble dans l'eau bouillante, l'alcool, l'acide acétique, l'acétone et l'éther. Le point de fusion au bloc Maquenne est de $+165^{\circ}$. Séché dans le vide, il perd 9,5 pour 100 de son poids d'eau et reprend 4,8 pour 100 d'eau à l'air humide.

En solution alcoolique le pouvoir rotatoire est très faible et n'a pu être déterminé.

Dans l'acétone à 60 pour 100, $[\alpha]_D = +16^{\circ},8$ ($p = 0,2182$; $v = 10$; $l = 2$; $\alpha = +44'$);

Dans l'acétone à 30 pour 100, $[\alpha]_D = +14^{\circ},5$ ($p = 0,2182$; $v = 20$; $l = 4$; $\alpha = +38'$);

Dans l'acide acétique, $[\alpha]_D = -7^{\circ},5$ ($p = 0,22$; $v = 20$; $l = 2$; $\alpha = -10'$).

Le poids moléculaire, mesuré par cryoscopie dans l'acide acétique anhydre : 278 ($C = 1,035$; $\Delta = 0^{\circ},145$).

Propriétés chimiques. — Une solution aqueuse, même très diluée, fournit, par addition de quelques gouttes de solution de perchlorure de fer diluée, une coloration verte intense virant au rouge violacé par addition d'une solution de carbonate de sodium à 10 pour 100. C'est une réaction caractéristique du groupe protocatéchique.

Le produit ne présente ni les réactions des acides, ni celles des aldéhydes ou des cétones; il ne renferme pas de fonctions méthoxylées. L'acétate neutre de plomb donne un précipité blanc.

Analyse élémentaire. — Elle est effectuée sur le produit stable à l'air; on a déduit des pesées l'eau d'hydratation.

Poids du corps.	CO ₂ .	H ₂ O.	C pour 100.	H pour 100.
0,1568.....	0,355	0,0733	61,8	5,2
0,1469.....	0,3359	0,0697	61,7	5,25

La formule $C^{15}H^{14}O^6$ correspond à ces analyses: poids moléculaire 290, C pour 100 = 62,2; H pour 100 = 4,83.

Fusion alcaline. — Elle est effectuée dans la potasse portée à 200° et fournit du phloroglucinol et de l'acide protocatéchique.

Nous avons également préparé, selon les méthodes de K. Freudenberg (1) le pentacétyl-*d*-catéchol (P. F. = 131° ; $[\alpha]_D = +40^{\circ},1$ dans le

(1) *Ber. d. chem. Ges.*, 54, 1921, p. 1204; *Ann. Chem.*, 437, 1924, p. 274.

tétrachloroacétylène) et le pentabenzoyl-*d*-catéchol (P. F. = 165°; $[\alpha]_D = +57^{\circ},6$ dans le tétrachloroacétylène).

Le tableau suivant permet de comparer les propriétés du catéchol que nous avons isolé de l'écorce de pêcher avec celles du *d*-catéchol de K. Freudenberg. L'identité des deux produits est certaine.

	Catéchol du pêcher.	<i>d</i> -catéchol.
Point de fusion hydraté.....	+165°	—
» anhydre.....	—	174°
$[\alpha]_D$: Alcool.....	$\pm 0^{\circ}$	$\pm 0^{\circ}$
Acétone hydratée.....	+ 16°, 8	+16°, 8
Pentacétyl- <i>d</i> -catéchol : P. F.....	131°	131°-132°
» $[\alpha]_D$	+ 40°, 1	+40°, 6
Pentabenzoyl- <i>d</i> -catéchol : P. F.....	165°	167°-169°
» $[\alpha]_D$	+ 57°, 6	+56°, 7

BIOCHIMIE. — *Sur la présence à l'état dissimulé d'une substance acétylcholinique dans le sang normal.* Note de M. ERNEST KAHANE et M^{lle} JEANNE LÉVY, présentée par M. Louis Lapicque.

En 1930, Kapfhammer et Bischoff annonçaient l'extraction d'acétylcholine à partir du sang de bœuf (28^{ms} par litre) (1). Cette observation ne put être confirmée, malgré leurs efforts répétés, par divers savants qualifiés, parmi lesquels Dale et Dudley.

Le crédit qu'il faut attribuer aux uns comme aux autres de ces auteurs, le caractère paradoxal des résultats enregistrés et leur inconstance nous ont amenés, par une étude critique, puis expérimentale, des phénomènes mis en jeu, à émettre l'hypothèse de l'existence à l'état normal d'une forme dissimulée pouvant jouer le rôle de précurseur de l'acétylcholine (2) et à approfondir le rôle que joue l'estérase du sang dans le processus d'extraction (3).

En dehors des recherches exécutées à Freiburg et de celles, assez som-

(1) *Zeitsch. physiol. Chem.*, **191**, 1930, p. 179.

(2) E. KAHANE, *Comptes rendus des Journées médico-pharmaceutiques franco-belges*, Lille, 1934, p. 155. Communication au 15^e Congrès international de Physiologie, Leningrad-Moscou, août 1935.

(3) E. KAHANE et JEANNE LÉVY, *Bull. Soc. Chim. biol.*, **17**, 1935, p. 1646; *Comptes rendus*, **202**, 1936, p. 781.

maires, de Vogelfanger, il n'a jamais été trouvé dans le sang que des traces de substance parasympathomimétique. Comme ces traces étaient à la limite de sensibilité de la recherche physiologique, l'identification ne pouvait guère en être tentée et, en raison de l'irrégularité des phénomènes, les auteurs qui les ont observés ont évité de formuler des conclusions à leur sujet (Dale et Dudley). Si on les exprime en acétylcholine, les quantités maxima observées sont de l'ordre de 0,1 par centimètre cube ⁽¹⁾ et se rapprochent de celles qui sont libérées au cours de l'excitation du pneumogastrique (Feldberg, Minz, Binet, etc.).

Nous avons réussi à préparer des extraits de sang normal (homme, chien, cheval, lapin, cobaye, souris) qui présentent régulièrement une activité acétylcholinique variant dans de très larges limites avec le procédé de traitement. Si nous l'attribuons à l'acétylcholine, elle figure en quantité qui n'a jamais été inférieure à 0,1 par centimètre cube et a atteint dans certains cas 15 par centimètre cube.

Un volume de sang ⁽²⁾ est reçu dans un volume d'eau bouillante puis le mélange est additionné de deux volumes d'eau et centrifugé. Le liquide décanté est traité par au moins quatre fois son volume d'alcool à 95°, centrifugé et filtré. Le liquide est évaporé à froid, le plus rapidement possible, jusqu'à siccité. Le résidu est repris par l'alcool absolu et le liquide est filtré et évaporé de nouveau jusqu'à siccité. Le nouveau résidu est repris par l'eau.

Physiologiquement et chimiquement cet extrait se comporte comme une solution d'acétylcholine; il est hypotenseur (chien), dépresseur cardiaque (grenouille), excitant des muscles lisses (intestin de rat, muscle dorsal de la sangsue), il est inactif après atropine (chien, grenouille) ⁽³⁾; il est sensibilisé par addition d'ésérine (rat, sangsue) ⁽⁴⁾; il est rapidement inactivé par la soude, par la chaleur ou par l'estérase du sérum.

Dans une deuxième série d'expériences, nous avons établi le caractère dissimulé de cette substance acétylcholinique : 1° nous nous sommes assuré que chacun des sangs étudiés renferme une estérase susceptible d'hydrolyser totalement les sels d'acétylcholine et d'inactiver progressivement nos extraits; 2° le sang laqué par trois volumes d'eau et centrifugé ne présente pas la moindre activité vis-à-vis du muscle de sangsue ésériné;

⁽¹⁾ DALE et DUDLEY, *Zeitsch. physiol. Chem.*, 198, 1931, p. 85.

⁽²⁾ Des résultats analogues sont obtenus avec le plasma et le sérum.

⁽³⁾ Le potassium agit après atropine.

⁽⁴⁾ La choline n'est pas potentialisée par l'ésérine.

3° cette même dilution de sang, soumise à l'ultra-filtration, laisse passer un liquide sans activité acétylcholinique révélabile, tandis que la partie non ultra-filtrable diluée par l'eau et traitée par l'alcool, fournit le même extrait actif que la dilution primitive.

De ces observations nous pouvons déduire : 1° que l'on peut extraire régulièrement du sang normal une substance à activité parasymphathomimétique; 2° que les propriétés pharmacologiques et chimiques de cette substance, à défaut de l'isolement de l'un de ses sels, qui est en cours, la rapprochent de l'acétylcholine dont le taux atteindrait 15% par centimètre cube; 3° que cette substance acétylcholinique existe dans le sang circulant sous une forme dissimulée, dans laquelle il faut peut-être voir le précurseur de la substance vagale; 4° que cette forme dissimulée est liée à un constituant non ultra-filtrable du sang et du sérum.

SÉROLOGIE. — *Réversibilité spontanée de la gélification sérique.*

Note de M^{lle} IRÈNE KOPACZEWSKA, M. W. KOPACZEWSKI et M. STANISLAS MARCZEWSKI, présentée par M. Arsène d'Arsonval.

En étudiant la gélification du sérum humain, présumé normal, par les bases (¹), nous avons remarqué que le gel formé par l'action de la soude caustique se liquéfie, parfois assez rapidement. Nous allons préciser les conditions expérimentales dans lesquelles apparaît ce phénomène.

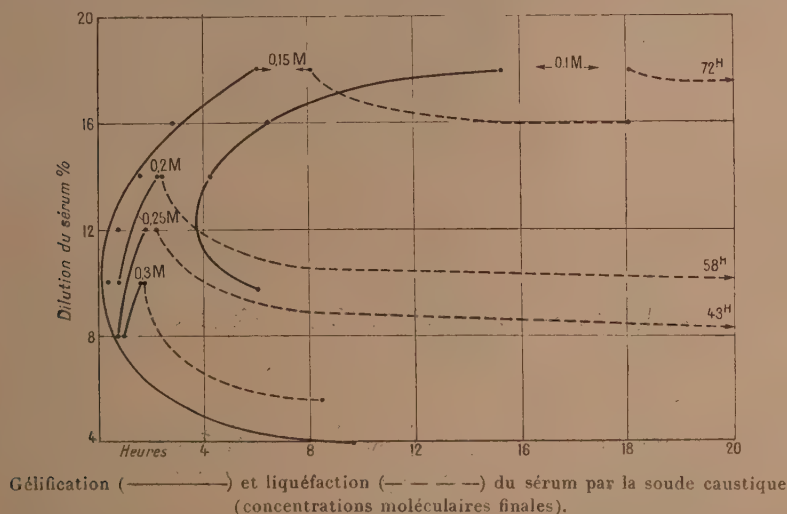
Technique. — On mélange les sérums provenant d'individus dont les réactions sérologiques, à la syphilis, à la tuberculose et au cancer, étaient négatives. On dilue ces mélanges sériques avec de l'eau distillée à raison de 4 à 20 pour 100, de sorte que le volume total des sérums dilués additionnés de NaOH était toujours de 5 cm³; on ajoute alors de la soude caustique en concentrations finales s'échelonnant entre 0,1 M et 0,5 M; on bouche les tubes avec des bouchons de liège paraffinés, on les obstrue avec de la paraffine chaude et, immédiatement, on agite les tubes pour assurer un mélange parfait de la soude avec du sérum.

Soulignons deux points particulièrement délicats : 1° l'importance de la thixotropie (liquéfaction des gels par agitation mécanique), d'où la nécessité d'effectuer chaque série expérimentale en double et de procéder

(¹) W. KOPACZEWSKI, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 976; S. MARCZEWSKI, *ibid.*, 202, 1936, p. 510.

aux essais de renversement des tubes sur l'une d'elles; 2° l'existence des écarts sensibles entre divers mélanges sériques, d'où l'obligation de multiplier le nombre d'expériences, afin de choisir parmi elles une série la plus représentative.

Résultats. — La gélification du sérum humain par une concentration déterminée de NaOH présente un optimum pour un certain degré de dilution sérique; pour une dilution donnée, on observe un optimum pour



une concentration appropriée : ainsi, pour la concentration finale de NaOH 0,15 M la gélification est la plus rapide avec du sérum dilué à 10 pour 100; pour la soude à 0,1 M, un optimum s'observe avec une dilution de 13 pour 100.

La gélification est suivie, plus ou moins rapidement, d'une liquéfaction progressive du gel formé; cette liquéfaction est d'autant plus rapide que la concentration finale de NaOH est plus élevée et la dilution sérique plus forte. Ces résultats sont illustrés par les courbes ci-dessus.

Soulignons, dès à présent, que si l'on concentre le sérum dans le vide et si l'on augmente les doses de NaOH, on voit apparaître une nouvelle zone de gélification sérique; enfin, si l'on concentre le sérum au delà de 50 pour 100, la rapidité de la gélification semble proportionnelle à la concentration de NaOH. Nous étudions actuellement ce côté du problème, en connexion étroite avec la conception connue du point isoélectrique.

La liquéfaction des gels sériques formés par l'action de NaOH se fait, dans nos conditions expérimentales, à l'abri de l'air ambiant : on ne peut donc pas incriminer la formation de carbonate de Na rendant réversible l'action de la soude caustique. De plus, la rapidité de la gélification et de la liquéfaction consécutive exclue l'intervention éventuelle des microorganismes. Nous sommes en droit de conclure que la liquéfaction en question est un phénomène spontané.

Par ailleurs, l'allure des courbes obtenues rappelle celle de solidification des mélanges binaires et, en général, celle des phénomènes observés dans des solutions hétérogènes. Il se peut donc très bien que la gélification et la liquéfaction ne soient, dans notre cas, que traduction des phénomènes d'hydratation de chacun des composants du mélange, à part : des micelles des colloïdes sériques, des molécules sodiques et des complexes moléculaires formés par les interactions entre certains composants du sérum et NaOH.

Conclusions. — La gélification du sérum humain, présumé normal, par NaOH, en concentration finale de 0,1 M à 0,3 M, est suivie, rapidement et progressivement, d'une liquéfaction du gel formé, sans que l'on puisse y faire intervenir l'action d'un facteur, extérieur au système étudié. Il s'agit, par conséquent, d'une réversibilité spontanée de la gélification sérique. Cette réversibilité diffère donc de celle que nous avons décrite au début de nos recherches ⁽¹⁾ : pour liquéfier les gels sériques ou protidiques, obtenus par l'action de l'acide lactique par exemple, on devait faire intervenir soit le chauffage, soit la dialyse.

MICROBIOLOGIE. — *Évolution du virus de la peste aviaire dans les cellules hépatiques de la Souris.* Note ⁽²⁾ de MM. CONSTANTIN LEVADITI et PAUL HABER, présentée par M. Félix Mesnil.

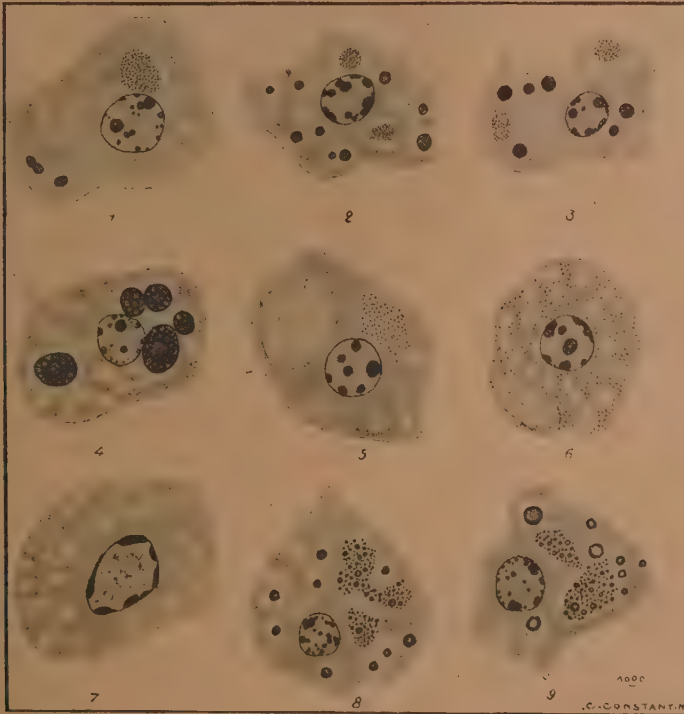
L'activité pathogène du virus de la peste aviaire pour des espèces animales autres que les Gallinacés, démontrée par nombre d'auteurs ⁽³⁾, vient

⁽¹⁾ W. KOPACZEWSKI, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 1947, et *Soc. Biol.*, 116, 1934, p. 869.

⁽²⁾ Séance du 23 mars 1936.

⁽³⁾ Entre autres DOERR, SEIDENBERG et WHITMANN, *Zeit. f. Hyg.*, 112, 1931, p. 732; DOERR et SEIDENBERG, *ibid.*, 113, 1932, p. 671; COLLIER, *ibid.*, 113, 1932, p. 751; JANSSEN et NIESCHULZ, *Tijdschr. Diergeneesk.*, 60, 1933, p. 245; OERSKOV et SCHMIDT, *Rev. d'Immunologie*, 1, n° 4, 1935, p. 353.

d'être confirmée par P. Lépine ⁽¹⁾. Or, en examinant les altérations histopathologiques du foie, chez des souris inoculées, par voie intracérébrale ou coelomique, avec une souche de virus de peste aviaire virulente pour cette espèce animale (souche Schmidt), il nous a été donné de constater des



Cellules hépatiques de souris mortes ou sacrifiées malades, inoculées par voie intrapéritonéale avec le virus de la peste aviaire. De 1 à 7 : coloration au Mann; 8 et 9 : coloration à l'héματοxyline ferrique. Gross. 1000/1.

formations cytoplasmiques particulières dans les cellules hépatiques, formations paraissant en relation étroite avec l'évolution de l'ultragerme.

1. *Altérations nucléaires et cytoplasmiques.* — La lésion initiale consiste en une accumulation discrète de leucocytes polynucléaires dans certains

(¹) *C. R. Soc. Biol.*, 121, 1936, p. 509.

capillaires intralobulaires. Sitôt après, un foyer dégénératif se constitue autour de cet amas de globules blancs. Les altérations nucléaires, rappelant celles décrites récemment par P. Lépine et Sautter (¹), consistent en une fragmentation de la chromatine qui vient s'appliquer sur la membrane (*fig.* 2, 3, 6, 7). On constate, à l'intérieur des noyaux altérés, des granulations oxyphiles (méthode de Mann). Toutes ces modifications s'estompent et sont remplacées par une surcharge graisseuse considérable des éléments hépatiques.

2. *Inclusions cytoplasmiques* : a. *Corpuscules élémentaires*. — Le plus fréquemment, le cytoplasma des cellules hépatiques est farci de granulations excessivement fines (environ $0^{\mu},2$ à $0^{\mu},3$) et homogènes, se colorant en rouge par le Mann et en noir par l'hématoxyline ferrique; ces granulations sont visibles même sur des coupes en congélation teintées par la méthode des graisses (rouge écarlate), quoique, cependant, différentes d'elles. Les corps élémentaires oxyphiles sont soit dispersés (*fig.* 6) soit groupés en véritables colonies rondes (*fig.* 3), ovalaires (*fig.* 1), ou polygonales, et, çà et là entourés d'un halo clair. Dans certaines de ces colonies (coloration à l'hématoxyline ferrique : *fig.* 8 et 9), on assiste à une fusion des corps élémentaires en corpuscules plus volumineux, dont les dimensions et le nombre varient d'un amas à l'autre.

b. *Corps oxyphiles* (analogues aux corps de Negri de la rage). — A une phase plus avancée, des corps oxyphiles prennent naissance aux dépens des corpuscules élémentaires. Ils sont ronds ou ovalaires (on en compte de 2 à 8 par cellule), offrent une structure interne et sont entourés d'un halo clair (*fig.* 1, 2, 3, 8 et 9). Enfin, dans quelque rares cellules hépatiques, de véritables corps de Negri achèvent l'évolution intracytoplasmique du virus (*fig.* 4).

On ne peut manquer d'apercevoir la ressemblance entre ces inclusions cytoplasmiques et celles que le virus rabique des rues détermine dans certains neurones de l'encéphale (cf. Levaditi, Schoen et Mezger). D'ailleurs Kleine en avait décelé de semblables dans les cellules nerveuses cérébrales, chez les jeunes oies inoculées avec le virus de la peste aviaire. Mais, ce qui frappe encore plus, c'est la surcharge graisseuse massive des cellules hépatiques, s'effectuant en si peu de temps, sous l'influence d'un véritable

(¹) *C. R. Soc. Biol.*, 121, 1936, p. 511.

ultraviurs. S'agit-il d'une exagération du processus qui préside normalement à la synthèse des graisses par la cellule hépatique, ou d'une inhibition dans la désintégration de ces lipoides, c'est ce que nous nous proposons d'élucider prochainement.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Vaccination du lapin contre l'épithélioma sous-cutané.* Note ⁽¹⁾ de MM. **ALEXANDRE BESREDKA** et **LUDWIK GROSS**, présentée par M. Antonin Gosset.

L'injection de l'épithélioma de Pearce-Brown sous la peau du lapin a pour effet l'apparition, au bout de quelques jours, d'une tumeur sous-cutanée, multilobée, de consistance dure; celle-ci se développe en s'étalant en surface et en s'infiltrant dans les tissus avoisinants. Tandis que, dans les expériences de Pearce et Brown, le pourcentage des résultats nettement positifs sous la peau n'était que de 20 à 25 environ ⁽²⁾ et rendait de ce fait très difficiles des expériences suivies, nous fûmes plus heureux, nos lapins ayant répondu à l'inoculation sous-cutanée par de belles tumeurs dans presque 100 pour 100 des cas. Est-ce parce que nous avons injecté des doses dix fois plus fortes? Toujours est-il que, rapidement, ces tumeurs devenaient volumineuses, si bien que, plusieurs semaines après l'inoculation, elles ne pesaient pas moins de 100 à 250^g; chez quelques-uns, il nous a été donné d'observer des métastases. La résorption spontanée des petites tumeurs sous-cutanées n'a été observée que dans des cas isolés, comme c'est parfois aussi le cas pour les tumeurs intratesticulaires. En règle générale, une fois constituées, ces tumeurs sous-cutanées ne subissaient aucun arrêt dans leur évolution.

Ces tumeurs sous-cutanées sont donc de nature nettement maligne et diffèrent essentiellement des tumeurs intracutanées, lesquelles, comme nous l'avons déjà montré ailleurs, restent localisées au niveau de l'injection, dans la peau, et finissent toujours par disparaître. La facilité et la régularité avec lesquelles les lapins se prêtaient dans nos expériences à la reproduction des tumeurs sous-cutanées, nous ont incité à entreprendre des essais de vaccination.

⁽¹⁾ Séance du 23 mars 1936.

⁽²⁾ *Journ. of exp. Med.*, 37, 1923, p. 811-828.

Rappelons que, en empruntant la voie intracutanée, nous avons réussi non seulement à créer chez les lapins une variété bénigne d'épithélioma, mais encore à les rendre, après la résorption de ce dernier, réfractaires à la réinoculation de la tumeur, même dans les testicules, ce qui constitue une épreuve particulièrement sévère (¹). La question qui s'était posée à nous était de savoir si la même préparation intracutanée était en mesure de préserver les lapins contre l'épithélioma sous-cutané, si impressionnant autant par son volume que par son allure envahissante.

Voici, à titre d'illustration, une expérience-type :

Lapin n° 12. — 26 avril 1935 : inoculation d'épithélioma *dans la peau* en cinq points. — 6 mai : cinq tumeurs intracutanées. — 16 mai : début de résorption. — 4 juin à 15 juin : résorption complète. — 13 février 1936 : inoculation *sous la peau* de 2^{cm³}, 5 d'émulsion chargée (50 pour 100) d'épithélioma. — Pas de réaction.

Lapin n° 51 (Témoin). — 13 février : inoculation sous la peau de 2^{cm³}, 5 d'émulsion chargée (50 pour 100) d'épithélioma. — 17 février : apparition d'une tumeur sous-cutanée; elle augmente les jours suivants et atteint le volume d'un œuf de poule, le 5 mars.

Donc, des lapins ayant résorbé leur épithélioma intracutané depuis huit mois, demeurent indemnes lors de la réinoculation de la même tumeur sous la peau.

Cette immunité ne saurait-elle être réalisée au moyen d'une émulsion d'organes des lapins normaux, cerveau ou rate ?

Voici une de ces expériences :

Lapin n° 81. — 30 janvier 1936 : injection *dans la peau* de 2^{cm³}, 5 d'une émulsion chargée de cerveau de lapin normal. — 10 février : même injection. — 21 février : inoculation *sous la peau* de 3^{cm³}, 4 d'émulsion d'épithélioma. — 26 février : apparition d'une tumeur sous-cutanée qui augmente de jour en jour et atteint le poids de 82^g, le 13 mars.

Lapin n° 82. — 30 janvier 1936 : injection *dans la peau* de 2^{cm³}, 5 d'une émulsion chargée de rate de lapin normale. — 10 février : même injection. — 21 février : inoculation *sous la peau* de 3^{cm³}, 4 d'émulsion d'épithélioma. — 26 février : apparition d'une tumeur sous-cutanée, qui augmente progressivement et devient en peu de temps volumineuse.

Lapin n° 20. — 2 mars : injection *dans la peau*, en quatre points, de 2^{cm³}, 5 d'une émulsion chargée de rate de lapin normal. — 13 mars : inoculation *dans la peau*, en trois points, de 4^{cm³} d'émulsion d'épithélioma. — 18 mars : trois tumeurs intracutanées caractéristiques, qui augmentent les jours suivants.

(¹) *Ann. Inst. Pasteur*, 56, 1936, p. 125.

Donc, ni la rate, ni le cerveau d'un lapin normal ne préservent contre l'inoculation de l'émulsion tumorale sous la peau ou dans la peau.

Il ressort de l'ensemble de ces expériences que l'injection intracutanée de l'épithélioma permet d'immuniser le lapin contre la tumeur sous-cutanée maligne et que cette immunité est spécifique et durable.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Hypoglycémie au cours de l'intoxication par les champignons* (*Amanita phalloïdes*). Note (1) de MM. LÉON BINET et J. MAREK, présentée par M. Charles Achard.

Autant pour établir le mécanisme des accidents que pour en guider la thérapeutique, nous avons étudié les modifications sanguines que présentent les animaux soumis à l'intoxication par des champignons. Nous avons expérimenté avec l'Amanite phalloïde qui, après dessiccation, a servi à la préparation d'un extrait en sérum physiologique. Cet extrait a été administré par la voie sous-cutanée, quelquefois par la voie digestive. Nos expériences nous ont montré que l'intoxication par ce champignon déclenche diverses modifications sanguines, dont l'hypoglycémie semble la plus importante.

I. *Expériences sur le chien*. — Un chien de 15^{kg} reçoit, à 18^h, par la voie sous-cutanée, une dose d'extrait correspondant à 10^{mg} de poudre d'amanite desséchée par kilogramme d'animal. Le lendemain à 10^h l'animal est mourant et l'examen du sang montre en dehors d'une élévation de l'urée sanguine (de 0^g,25 à 0^g,77) une *hypoglycémie accentuée* : le glucose sanguin était tombé de 0,95 à 0,28 pour 1000.

Un chien de 11^{kg} reçoit une dose d'extrait répondant à la moitié de celle utilisée plus haut. Quarante-huit heures plus tard, l'urée est passée de 0^g,20 à 0^g,57 le chlore sanguin s'est abaissé (le chlore plasmatique est tombé de 4^g à 3^g,44 pour 1000 et le chlore globulaire de 1,85 à 1,52 pour 1000) et le taux de la glycémie est alors de 0^g,48 pour 1000; l'animal succombe dans la nuit.

D'autre part un chien ayant ingéré de l'amanite desséchée mélangée à de la viande est mourant le lendemain; on dose à 12^h 0^g,46 et à 15^h, au moment de la mort, 0^g,16 de glucose par litre de sang.

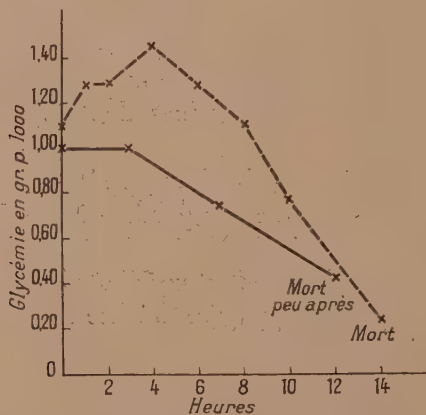
(1) Séance du 16 mars 1937.

II. *Expériences sur le lapin.* — Des lapins ont reçu, par voie sous-cutanée, des doses d'extrait correspondant à 20^{mg} de poudre par kilogramme. Au bout d'un temps variable suivant la dose, ils présentent une phase d'abattement avec chute de la tête; puis surviennent brusquement des convulsions violentes. L'analyse du sang montre qu'il s'agit de convulsions hypoglycémiques : en effet le taux du glucose est, à ce moment, tombé à des chiffres très bas : 0^g,43, 0^g,21, 0^g,24 pour 1000.

La figure ci-dessous résume l'évolution de la glycémie chez deux de nos lapins intoxiqués.

Chez un autre lapin, dont le glucose était tombé de 0,99 à 0,31 à la 14^e heure, on a cherché à doser le glycogène dans le tissu hépatique; mais la technique de Slosse n'a pas permis d'en déceler l'existence.

Ajoutons que des extraits de champignons non toxiques, tels que l'Amanite vineuse (*A. rubescens*) et le cèpe (*Boletus edulis*), ont été préparés et étudiés dans leurs effets sur la glycémie; les résultats ont été négatifs.



Courbes de glycémie de deux lapins intoxiqués par un extrait d'Amanite phalloïde.

Les recherches que nous rapportons nous permettent de conclure que l'intoxication par l'Amanite phalloïde amène une diminution considérable du taux du glucose sanguin. Les convulsions observées chez les lapins en expérience sont des convulsions hypoglycémiques. Cette hypoglycémie nous apparaît comme le signe majeur du syndrome humoral étudié, et appelle une médication correctrice.

CHIMIOTHÉRAPIE. — *Les septicémies streptococciques expérimentales et leur traitement par le p-amino-phénylsulfamide*. Note de MM. **FEDERICO NITTI** et **DANIEL BOVET**, présentée par M. Félix Mesnil.

G. Domagk ⁽¹⁾ a décrit un dérivé azoïque, le sulfamido-1-phénylazo-4.1'-diamino-2'.4'-benzène, ayant la propriété de protéger la Souris blanche contre l'inoculation d'une dose de streptocoque hémolytique rapidement mortelle pour les témoins, dénué de toxicité pour cet animal, possédant une action antistreptococcique spécifique et n'agissant qu'*in vivo*.

Pour vérifier si d'autres substances ne seraient pas douées d'une action chimiothérapique analogue, nous avons essayé une centaine de produits sur la Souris et le Lapin; tout d'abord des dérivés azoïques à fonctions mono et polyphénoliques. La plupart des modifications apportées au deuxième noyau aboutissant à des composés d'activité comparable, il était logique d'attribuer le rôle prépondérant au noyau contenant le groupement sulfamide. Parmi tous les dérivés de ce noyau, le *para-amino-phénylsulfamide* s'est montrée particulièrement intéressante ⁽²⁾. Nous en avons donc poussé l'étude plus profondément, l'essayant non seulement par voie buccale sous forme d'amine libre, poudre cristalline insoluble dans l'eau, mais encore par voie intraveineuse sous forme de chlorhydrate soluble.

Par cette voie les doses actives pour le Lapin sont environ quatre fois moindres que les doses agissant *per os*. La toxicité n'a pu être déterminée, l'acidité de la solution ne permettant pas d'inoculer des doses très élevées de ce produit. En effet le *p-amino-phénylsulfamide* n'est pratiquement pas toxique pour les animaux et, malgré l'administration de doses considérables (5^e par kilogramme au Lapin par voie buccale par exemple), nous n'avons jamais pu déceler des troubles attribuables à une intolérance pour cette substance.

Le *para-amino-phénylsulfamide* a une action préventive et curative dans les septicémies streptococciques expérimentales du Lapin et de la Souris. Elle agit par voie buccale et parentérale.

Nous avons utilisé pour la Souris un streptocoque hémolytique extrê-

(¹) *Deutsche Med. Wochenschr.*, 61, 15 février 1935, p. 350.

(²) J. et M^{me} J. TRÉFOUËL, F. NITTI et D. BOVET, *C. R. Société de Biologie*, 120, 23 novembre 1935, p. 755.

mement virulent (souche Dig 7), tuant constamment par voie intrapéritonéale cet animal en 24 heures à la dose de $1/2000000^{\circ}$ de centimètre cube d'une culture en bouillon ascite âgée de 24 heures. Dans ces essais, nous avons utilisé une dose de ce streptocoque dix fois plus forte.

Chez la Souris : l'ingestion de $0^{\circ},0025$, répétée deux jours de suite, de para-amino-phénylsulfamide assure un retard constant de la mort vis-à-vis des témoins et dans la moitié des cas environ les animaux survivent indéfiniment.

Nous avons utilisé pour le Lapin un streptocoque hémolytique d'origine animale (souche Pion, collection du Dr Cotoni) tuant régulièrement à la dose de $1/10000^{\circ}$ de centimètre cube par voie intraveineuse d'une culture âgée de 24 heures en bouillon-sérum au $1/4$. Nous avons toujours utilisé une dose vingt fois plus forte.

Chez le Lapin : l'administration par voie buccale de 1° par kilogramme de para-amino-phénylsulfamide, 24 heures avant l'inoculation streptococcique, assure un retard constant de la mort vis-à-vis des témoins. Administrée à la même dose 8 heures avant l'inoculation, cette substance assure soit un retard constant, soit une survie définitive dont le nombre varie entre la moitié et le tiers des animaux en expérience; et ces mêmes résultats s'obtiennent si l'on traite les animaux de 2 à 8 heures après l'inoculation.

L'hémoculture, chez les lapins traités, est généralement négative pendant un temps variable entre trois et six jours; puis, dans la moitié des cas environ, des germes apparaissent dans le sang et l'animal succombe le lendemain ou le surlendemain à la suite d'une septicémie streptococcique.

Si, quand l'hémoculture devient positive, on traite à nouveau ces animaux, il n'est pas exceptionnel de constater que le sang est stérilisé dès le lendemain. Néanmoins les lapins succombent généralement dans les deux ou trois jours qui suivent. A l'autopsie on ne trouve pas de lésions apparentes, la rate est petite et la culture du sang ne permet pas de déceler la présence de streptocoque.

Ce fait est dû probablement soit à des phénomènes toxiques produits par la lyse brutale des germes, soit à des lésions que la septicémie avait provoquées et auxquelles l'animal n'a pu survivre.

Les animaux guéris par le para-amino-phénylsulfamide se comportent comme des animaux neufs lors d'une nouvelle infection streptococcique et ils succombent dans les mêmes délais que les témoins. Ce fait, déjà très net pour la Souris, est particulièrement typique chez le Lapin. De même nous

n'avons jamais constaté que le sérum des animaux guéris agglutinait la souche de streptocoque correspondante.

De plus, nous n'avons jamais observé de phénomènes de chimiorésistance vis à vis du para-amino-phénylsulfamide chez les animaux guéris et ces derniers peuvent être protégés par cette substance contre une nouvelle infection streptococcique dans les mêmes limites que des animaux neufs.

En conclusion, le para-amino-phénylsulfamide constitue le noyau actif de tous les corps de cette série nouvelle de substances azoïques ayant une action antistreptococcique *in vivo* et gravitant autour du *prontosil* ou sulfamido-1-phénylazo-4-1'-diamino-2'-4'-benzène. Il en résulte que la fonction azoïque n'est pas indispensable et qu'elle est même inutile et gênante.

L'administration du para-amino-phénylsulfamide, par voie buccale ou parentérale, exerce une action constante dans les septicémies streptococciques expérimentales du Lapin et de la Souris. Cette action se manifeste, soit par un retard sensible de la mort des animaux traités vis à vis des témoins, soit par des survies totales dont le nombre ne dépasse cependant pas la moitié des animaux en expérience. Ces résultats, bien que partiels, méritent d'être signalés.

A 15^h50^m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16^h15^m.

E. P.

ERRATA.

(Séance du 24 février 1936.)

Note de M. Charles Blanc, Le type des surfaces de Riemann simplement connexes :

Page 625, ligne 18, au lieu de hyperbolique, lire parabolique.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE FÉVRIER 1936. (Suite et fin.)

Guide de contrôle et d'entretien de l'équipement électrique d'automobile et de motocyclette, par HENRY LANOY. Paris, « Auto-Volt », 1931; 1 fasc. 21^{cm}.

Guide d'emploi des appareils électro-ménagers. Description, usage et entretien, pannes ou dérangements et moyens d'y remédier, par HENRY LANOY. Paris, Syndicat général des Installateurs électriciens français, 1932; 1 fasc. 21^{cm}.

L'équipement électrique des véhicules automobiles à moteurs à huiles lourdes Diesel, par H. LANOY. Paris, Librairie Centrale des Sciences, 1934; 1 fasc. 21^{cm}, 5.

Guide de l'électrification rurale, par H. LANOY. Paris, Syndicat général des Installateurs électriciens, 1934; 1 fasc. 22^{cm}.

T. S. F. Guide d'emploi et de dépannage des postes secteurs, par HENRY LANOY. Paris, Librairie Centrale des Sciences, 1935; 1 fasc. 24^{cm}.

L'Encyclopédie de l'électricité automobile, par HENRY LANOY. Paris, Éditions « Auto-Volt », 1935; 1 vol. 27^{cm}.

Construction, bobinage et essais des machines électriques d'automobiles, par HENRY LANOY. Paris, Librairie des Sciences Girardot et C^{ie}, 1936; 1 vol. 21^{cm}.

De la méthode dans les Sciences expérimentales, par HENRY LE CHATELIER. Paris, Dunod, 1936; 1 vol. 21^{cm}.

Neuzeitliche Kalenderreform, par ACHATUIS STRAUVINGANUS. Straubing, Neka-Verlag, 1934; 1 vol. 18^{cm}, 5.

Les insectes nuisibles aux plantes cultivées. Leurs mœurs, leur destruction, par A. BALACHOWSKY et L. MESNIL. Paris, Ministère de l'Agriculture, 1935-1936; 2 vol. 27^{cm}.

Biologie animale, par M. ARON et P. GRASSÉ. Paris, Masson et C^{ie}, 1935; 1 vol. 30^{cm} (Présenté par M. Caullery).

Carte géologique de Dakar, par M. COMBIER. Paris, Librairie Larose, 1935; 1 fasc. 25^{cm}, 5.

Le venin des araignées, par J. VELLARD. Paris, Masson et C^{ie}, 1936; 1 vol. 25^{cm}.

Résultats des campagnes scientifiques accomplies sur son yacht, par ALBERT I^{er}, prince souverain de Monaco; fasc. XC: *Amphipodes provenant des campagnes scientifiques du Prince Albert I^{er} de Monaco*, par ÉDOUARD CHEVREUX. Imprimerie de Monaco, 1935; 1 vol. 35^{cm}, 5.

Le cinquantenaire de la bouillie bordelaise. Supplément à la Revue de pathologie végétale et d'entomologie agricole de France, volume XXII. Paris, Librairie E. Le François, 1935; 1 fasc. 24^{cm}.

The Twenty-Sixth Kelvin Lecture « The molecular Structure of Dielectrics », par WILLIAM H. BRAGG. In *The Journal of the Institution of Electrical Engineers*, volume LXXVII, n^o 468, december 1935; 1 fasc. 28^{cm}.